

C H E M I A

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: ALBERTO J. ZANETTA

Jefe de Redac.: MARIO SAGASTUME

Administrador: ROBERTO RECODER

Redactores: Noemi Bisso, José Arambarri, Venancio Deloufeu, Vicente García, Luis González

NUESTRA LABOR

Finalizando hoy el período para el cual fuimos designados miembros de la comisión de prensa, debemos aunque sea brevemente, exponer la labor realizada al frente de la Revista, haciéndolo con la tranquilidad de espíritu, y la serenidad debida, propias — y perdonémos la falta de modestia — de la misión cumplida.

El texto y las finanzas son los órdenes fundamentales de tareas que posee toda publicación periódica. En cuanto a lo primero, hemos suministrado un material variado distribuido en varias secciones: *Científica*, *Universitaria*, *Apuntes*, *Práctica de Laboratorio*, *Bibliográfica* y *Revista de Revistas*, distribución apropiada para las más diversas colaboraciones y para estimular a un perfeccionamiento profesional, en su doble faz: técnico y teórico. En el orden administrativo creemos haber llenado nuestro objetivo: « Darle vida propia », para lo cual no hemos escatimado esfuerzo alguno.

Esperamos, pues, tranquilos el juicio de nuestros compañeros, teniendo el íntimo deseo — superflua confesión — de haber respondido a la confianza en nosotros depositada.

LA COMISIÓN DE REVISTA.

SECCIÓN UNIVERSITARIA

CURSOS COMPLEMENTARIOS

Desde hace tiempo hemos concebido la importancia de crear en nuestra carrera algunos cursos libres que complementasen los conocimientos adquiridos en los reglamentarios.

Es evidente que un curso de la Historia de la Química dictado por un profesor competente daría a todo alumno una cultura química más amplia y mejor cimentada que la que por regla general posee.

El título de *doctor* que otorga nuestra escuela obliga al egresado no solamente a ser un químico más o menos experto, sino a ser un teórico, a conocer las ciencias físico-químicas en toda su amplitud actual con el cúmulo de nuevas doctrinas y teorías; y su evolución a través de los tiempos.

La historia de la Química no tiene tan sólo el valor de una crónica más o menos detallada donde se consignan nombres y hechos importantes, sino el estudio de los métodos de investigación y de las hipótesis que han hecho avanzar a la Ciencia, estableciendo sus bases, y como complemento indispensable, el estudio y conocimiento de los hombres que sostuvieron esas ideas. Mirada desde ese punto de vista nadie puede desconocer la importancia de esta asignatura.

Otra materia que creemos sería de fecundos resultados es la de *Matemáticas Aplicadas a la Química*. La mayoría de los estudiantes suponen que las matemáticas son superfluas y de una inutilidad manifiesta, criterio fundado en las enseñanzas

poco prácticas de los diversos cursos que se dictan en los primeros años de nuestra carrera, sin ejemplos concretos en que se ponga de manifiesto la necesidad evidente de una expresión altamente exacta de todo fenómeno que ocurre, deficiencia grave que ocasiona serias molestias a todo egresado.

En salvaguardia de los intereses profesionales es que propiciamos, pues, esos complementos científicos cuya ausencia tanto se hace sentir en nuestro ambiente.

LA REDACCIÓN.

SECCIÓN CIENTÍFICA

Del Dr. S. M. Neuschlosz

NUEVAS INVESTIGACIONES sobre la fisico-química de las proteínas ⁽¹⁾

I.

No existe tal vez otro problema que refleje el desarrollo de nuestros conocimientos en la fisico-química con tanta fidelidad, como la historia de las investigaciones sobre las proteínas. Es sabido que las ideas y teorías sobre la molécula de las proteínas se encontraban en un estado bastante atrasado hasta no hace mucho tiempo.

Los químicos de profesión demostraron durante muchos años una aversión considerable a la química de las proteínas. La complejidad de la molécula proteica, la imposibilidad aparente de obtener cuerpos homogéneos exentos de impurezas en este grupo de sustancias impidieron a los químicos utilizar sus métodos habituales para investigar la estructura de las proteínas. Por la dificultad de la cristalización de las proteínas ni siquiera fué posible obtener cuerpos bien definidos entre estos compuestos.

Todos estos hechos que influyeron para que los químicos no se atreviesen a afrontar los problemas de la química de las proteínas causaron por otro lado el interés dominante de los biólogos por estas cuestiones. La estructura de las proteínas pareció tener enigmas íntimamente ligados a

(1) Iniciamos con este artículo una serie de publicaciones que el prof. alemán, doctor S. M. Neuschlosz — contratado por la Universidad de Buenos Aires para dirigir el Laboratorio del Instituto de Cirugía -- hará conocer a nuestros lectores.

la esencia de los fenómenos de la vida. En primer lugar no existen proteínas sino en los tejidos de los animales y de las plantas, además forman éstas, como ninguna otra sustancia, la base de los sucesos en los organismos. El hecho que las proteínas se distinguen considerablemente de los otros cuerpos hizo suponer por lo tanto a los biólogos, que un mejor conocimiento de la estructura de las proteínas les revelase el secreto de la vida. Tales ideas se conservaron hasta los últimos tiempos y se encuentra todavía hoy día en algunos libros de biología expresiones como « proteína viva », las que tienen su origen en hipótesis expuestas hace cincuenta años. Una variante de dichos pensamientos es la conocida teoría del « biógeno » inventada por VERWORN (1), en que se supone la existencia de moléculas inmensas de proteína que se distinguen por una habilidad desconocida en la química general. Otra apreciación de la misma clase es la teoría de EHRLICH (2), de las cadenas laterales, la cual se mantiene todavía entre un cierto grupo de bacteriólogos. Es claro que teorías semejantes no contribuyeron al esclarecimiento de la química de las proteínas y no pueden juzgarse sino como nacidas por la fantasía pura de unos biólogos y desprovistas de todo fundamento exacto. No obstante el valor inmenso de dichos pensamientos biológicos desde el punto de vista químico, fueron unos fisiólogos los que fundaron nuestros conocimientos exactos sobre las proteínas. Entre ellos hay que mencionar en primer lugar los nombres de HOFMEISTER (3) y KESSEL (4). La química pura de las proteínas fué elaborada después de manera maravillosa por el químico EMILIO FISCHER (5), mientras que la físico-química de dichas sustancias recibió contribuciones importantes por los biólogos LIEBERMANN y BUGARESZKY (6), SPIRO (7), PAULI (8), ROBERTON (9), SOERENSEN (10) y LOEB (11). En lo siguiente trataré de desarrollar el estado actual de nuestros conocimientos en este terreno, siguiendo los trabajos de dichos investigadores.

II

Bajo el nombre de proteínas comprendemos un grupo de sustancias coloidales que componen la parte principal de los tejidos animales y vegetales. Están compuestas las pro-

teínas principalmente por los elementos siguientes: C: 50-55 %; H: 6-7 %; N: 15-18 %; O: 19-24 %; S: 0.3-2.5 %.

Dentro del grupo de las proteínas conocemos sustancias que se distinguen muy considerablemente unas de las otras. Pertenecen aquí unos cuerpos bien solubles en agua, como las albúminas, otros que se disuelven en soluciones salinas como la globulina y la caseína, y por fin sustancias que no se disuelven ni en agua ni en soluciones salinas como la fibrina. También estos grupos tienen sus subdivisiones según el origen de las sustancias correspondientes. Así, por ejemplo, la albúmina del suero no es idéntica con la albúmina del huevo, y hasta las albúminas encontradas en el suero de varios animales se distinguen considerablemente. Existe una especificidad de las proteínas de las varias clases de animales por medio de la cual pueden diferenciarse por métodos biológicos por ejemplo los sueros de distintos orígenes. Estas diferencias que pueden observarse entre los varias sueros son tan pequeñas que los métodos químicos comunes no alcanzan a demostrarlas. Se necesita para esto, métodos especiales de que se han elaborado un gran número y que forman actualmente una rama particular de la biología, llamada serología. Aquí no intentamos ocuparnos de estos hechos limitándonos a los fenómenos químicos y físicos.

Según lo dicho sería ahora nuestra tarea describir los caracteres más importantes de cada una de las sustancias proteicas. Pero esto se presenta mucho más difícil que lo que aparece en el primer término. Para poder estudiar las propiedades de cualquier sustancia hay que tenerla en un estado puro y en ausencia de otras sustancias. Pero como ya expusimos antes para la mayoría de las sustancias proteicas no se ha alcanzado esto aún y por desgracia las sales se encuentran casi siempre en combinación con las proteínas, las alteran considerablemente en sus propiedades fundamentales. Por esto, una gran parte de las investigaciones sobre las propiedades de las proteínas, no tiene sino un valor muy reducida, estando determinadas estas propiedades por la cantidad y calidad de los electrolitos adherentes al compuesto.

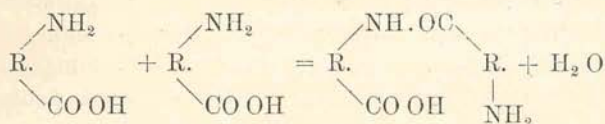
Es claro entonces que las propiedades físicas de las proteínas como han encontrado los varios investigadores no pueden considerarse de valor absoluto. Se cambian según el ori-

gen de la sustancia respectiva y hasta según la manera de su preparación. No pudiéndose comprobar la homogeneidad de las proteínas en el sentido químico, es claro que muchas veces se tiene mezclas que se componen de varias sustancias con propiedades distintas. Lo único que puede aspirarse hasta ahora en la físico-química de las proteínas, son valores relativos, que caracterizan un cuerpo aislado por un método definido. Para que los datos obtenidos de esta manera tengan un valor científico hay que conocer exactamente el origen del compuesto y todas las fases de su elaboración. La sustancia debe tener una composición constante y siguiendo el mismo método de preparación debe presentar siempre las mismas propiedades físicas y químicas. El primero que exigió el cumplimiento de estas condiciones fué ROBERTSON. En lo siguiente trataremos entonces exclusivamente de hechos observados en sustancias definidas de dicha manera. Estos hechos tienen por lo menos un valor relativo pudiendo reproducirlos y comprobarlos con las propiedades de otras sustancias proteicas definidas de igual modo.

En el último tiempo pudieron algunos investigadores como PAULI y SOERENSEN preparar compuestos proteicos a los cuales corresponde un mayor grado de pureza y que pueden considerarse según dichos autores como unidades químicas. Por medio de estas sustancias se ha podido controlar los datos anteriores y comprobar que las propiedades observadas en las sustancias menos puras de entonces corresponden de veras a las proteínas y no a cualquiera de las impurezas acompañantes. No cabe duda que por las observaciones últimamente mencionadas se efectuó un paso considerable hacia el conocimiento de la físico-química de las proteínas y que se proporcionó a las investigaciones anteriores un valor que no habían tenidos antes, porque no obstante de poder ser exactas las cifras obtenidas, es seguro que en sus principios han tenido razón.

Empezó la época moderna en las investigaciones de las proteínas por el descubrimiento de que la molécula de éstas está compuesta por aminoácidos. Este hecho lo han supuesto ya unos investigadores hace 30 años, pero fué comprobado con absoluta exactitud primeramente por los trabajos geniales de EMILIO FISCHER. Alcanzó a averiguar este sabio, no sola-

mente la mayoría de los más importantes amino-ácidos, sino llegó también al conocimiento del modo en que se ligan éstos para formar la molécula proteica. Con su método renombrado de los ésteres, consiguió FISCHER, partiendo de amino-ácidos, sintetizar unos cuerpos que se parecen en cada caso a las proteínas y que hubieran sido clasificados con toda seguridad en este grupo, si se los habría encontrado en la naturaleza. Por estos experimentos se demostró que la forma de ligadura que caracteriza a las proteínas es la función llamada *peptídica*. La manera de ligarse los aminoácidos en las moléculas de los polipeptidos sintetizados por FISCHER y también en las de las proteínas la ilustra la fórmula siguiente:



La consecuencia más importante de estos hechos, desde el punto de vista de la físico-química es la demostración que las proteínas están compuestas por aminoácidos. Estos últimos pertenecen como es sabido a un grupo de sustancias llamadas electrolitos anfóteros. Pudiendo derivarse las propiedades más importantes no solamente de los aminoácidos sino también de la naturaleza de las proteínas de formar electrolitos anfóteros es preciso detenernos un poco para tratar los caracteres generales de este grupo.

Definió los electrolitos anfóteros o sea anfólitos como BREIDIG, entendiéndolo bajo esta denominación sustancias que poseen la capacidad de disociar a la vez iones de hidrógeno e hidróxilo. Pueden funcionar entonces estos cuerpos según las circunstancias como ácidos o como bases. Su desociación puede suceder según las ecuaciones siguientes:

1. — $\text{HROH} = \text{HR}' + \text{OH}'$
2. — $\text{HROH} = \text{H}' + \text{ROH}'$
3. — $\text{HROH} = \text{H}' + \text{R}'' + \text{OH}' = \text{R}'' + \text{H}_2\text{O}$

Según que si el anfólito tiene en mayor grado las propiedades de las bases o las de los ácidos domina la primera o la segunda forma de la disociación. La más característico para

los anfólitos es, sin embargo, la existencia del ion R, el cual presenta una naturaleza doble de unión y catión, lo cual llamó KÜSLER «ion híbrido». Puede considerarse éste también como un anhídrido interno.

La más importante propiedad de estas sustancias es su capacidad de poder neutralizar igualmente álcalis o ácidos fuertes. Pero no es necesario que los caracteres ácidos y alcalinos se encuentren en los anfólitos en el mismo grado. Por el estudio de la formación de las sales de los anfólitos con ácidos y álcalis fuertes, puede juzgarse la fuerza relativa de la base y del ácido que se encuentran en él.

Se sabe por la físico-química general que la disociación hidrolítica de una sal compuesta por una base fuerte y un ácido débil la sigue la ecuación siguiente:

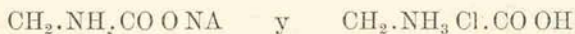
$$\frac{(\text{OH})^2}{S} = \frac{C_a}{C_1}$$

En esta ecuación, C_a significa el constante de la disociación del agua, C_1 la constante de disociación del ácido débil, S la concentración de la sal y (OH) la concentración de los iones de hidróxilo. Por el contrario, si la sal está compuesto por una base débil y un ácido fuerte se demuestra válida la ecuación.

$$\frac{(\text{H})^2}{S} = \frac{C_a}{C_2}$$

Basta entonces determinar de cualquier manera la concentración de los iones de hidróxilo para poder calcular los constantes respectivos de la disociación electrolítica.

Aplicando esto a las circunstancias reinantes en los anfólitos tomamos como ejemplo el aminoácido más sencillo, la glicina. La glicina forma sales correspondientes que tienen las fórmulas:



se descomponen por hidrólisis y la hidrólisis será tanto más fuerte cuanto más débil se demuestra la capacidad ácida o alcalina de la glicina. Puede calcularse las cifras correspondientes por medio de las ecuaciones arriba expuestas. En el

caso de la glicina tiene la constante de disociación ácida el valor de $1.8.10^{-10}$ la constante de disociación alcalina el calor de $2.7.10^{-12}$. Puede considerarse entonces la glicina más fuerte como ácido que como base. La diferencia no es demasiado grande en ninguno de los anfolitos, siendo estos siempre ácidos y bases muy débiles.

La solubilidad de la anfólitos se aumenta considerablemente por agregado de ácidos o bases a la solución, estando la concentración de las moléculas no disociadas siempre menor en un ambiente fuertemente ácido o alcalino, los iones, (sean ya éstos positivos o negativos) se muestran siempre más solubles que las moléculas enteras. Por lo tanto, cada anfolito muestra menor solubilidad cuando la suma de las cationes y aniones en la solución llega a su valor mínimo. Según los cálculos de MICHAELIS es caracterizado este punto por la ecuación.

$$\frac{(H)}{(OH)} = \frac{C_1}{C_2}$$

y se lo llama punto isoelectrico. Esta denominación deriva del hecho que en el punto isoelectrico el anfolito no demuestra ninguna migración, mientras que en un ambiente más ácido migra al polo negativo, en un ambiente más alcalino, por el contrario, al polo positivo. La causa inmediata por la falta de migración del anfolito en el punto isoelectrico es que la cantidad de iones positivos y la de los iones negativos formados por él, son igual en este estado. Haciendo la misma intensidad de migración en ambos lados, es claro que el cuerpo no se mueve ni en uno ni en otro sentido.

Estando compuestas las proteínas por aminoácidos, puede esperarse que su comportamiento corresponderá a la de los anfólitos. Este hecho pudo comprobarse por varios caminos. En primer lugar hay que mencionar la observación siguiente del fisiólogo inglés HARDY: agregando a una solución de albúmina unas gotas de cualquier ácido diluido puede verse que la proteína contenida en la solución se concentra al lado del polo negativo si se conduce una corriente eléctrica por la misma. Añadiendo un poco de un álcali a la solución proteica se observa por el contrario, que la migración de la albúmina suceda al polo positivo. Puede suponerse entonces

que la albúmina forma un anfólito de la fórmula H-P-OH, en la cual la letra P significa el total de la molécula proteica

Disolviendo la proteína en ácidos se disocia ésta según la ecuación:



mientras que la molécula de la proteína disuelta en álcalis se comporta conforme a la ecuación:



Se ve entonces que las proteínas se comportan como álcalis encontrándose en una solución ácida y como ácidos en una solución alcalina. Se comprende desde este punto de vista también el hecho que soluciones de proteínas turbias u opalescentes se aclaran en seguida cuando se les agrega unas gotas de ácido u álcali. Es un hecho que los anfólitos más ácidos se disuelven más fácilmente en álcalis, mientras que los de carácter más alcalino se disuelven más fácilmente en ácidos. Puede juzgarse por su solubilidad relativa en ácidos y álcalis, el carácter predominante de las diversas proteínas. Las proteínas más conocidas como las albúminas, las globulinas y la caseína, se disuelven más fácilmente en álcalis, pudiendo concluirse por este hecho que las sustancias mismas se comportan más como ácidos. La causa del carácter ácido de la mayoría de las proteínas es que los ácidos animados que las forman son más ácidos que alcalinos. Una excepción de esta regla presentan los ácidos aminados y las proteínas compuestas, en primer lugar por éstos, o sea las protaminas y las histonas. Estas sustancias tienen un carácter predominante alcalino, combinándose por lo tanto con suma facilidad con ácidos.

También la manera de cómo se comportan las proteínas respecto a sus combinaciones con álcalis y ácidos, corresponde a los fenómenos observados, a la neutralización de electrolitos anfóteros. Como ya expusimos arriba, son estas sustancias al mismo tiempo ácidos y bases y, por lo tanto, pueden desaparecer en el momento de formarse de sus sales iones de hidrógeno y oxidrilo, respectivamente. Pero los anfólitos son siempre

ácidos y álcalis muy débiles y sus sales demuestran en consecuencia, en general, una disociación hidrolítica considerable. No se observa entonces que una cierta cantidad de un electrolito anfótero neutralizará siempre la misma cantidad equivalente de una base o un ácido fuertes, sino que el grado de la neutralización depende también de la cantidad de agua en que están disueltas dichas sustancias. Con el aumento de la dilución de una sal que tiene la tendencia de hidrolizarse, aumenta el grado de la hidrólisis. Por esto puede observarse, que agregando agua destilada a una solución neutra de una sal, de un ácido fuerte con un anfólito, la solución se transforma en ácida mientras que la adición de agua a una solución neutra que contiene la sal de un anfólito con una base fuerte, resulta una alcalinización del líquido.

La mismo puede observarse en soluciones de proteínas. Por el método electromético, al determinar la concentración de los iones de hidrógeno en una solución, consiguieron demostrar BUGARSZKY y LIEBERMANN y recientemente ORYNA y PAULI que las proteínas tienen la capacidad de neutralizar ácidos y bases fuertes, pero que la concentración necesitada para neutralizar una cantidad dada de un ácido o de una base, depende de la concentración de las sustancias reaccionantes. Si se agrega, por ejemplo, a una solución N/20 de ClH cantidades distintas de proteína puede observarse que la cantidad de ácido neutralizado por una cierta cantidad de proteína, va disminuyendo con el aumento de la cantidad agregada de proteínas a la solución.

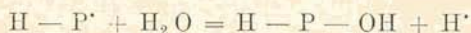
Alrededor de su punto isoelectrico la capacidad de neutralizar álcalis y ácidos exhibida por las sustancias proteínas, se demuestra más o menos igual. Este comportamiento puede deducirse del carácter anfólitico de la molécula proteica en la presencia de un ácido fuerte; la molécula proteica se comporta como una base disociándose según la ecuación ya expuesta:



La combinación de la proteína con ácido clorhídrico puede describirse entonces por la ecuación:



La solución neutra de la sal compuesta así que se llama según BUGARSZKY y LIEBERMANN cloruro de albuminio, contendrá entonces iones positivos de proteína — llamados iones de albuminio — e iones negativos de cloruro. Siendo empero el ácido clorhídrico un ácido fuerte y la albúmina por el contrario una base débil, el cloruro de albuminio se mostrará siempre más o menos hidrolizado). La ecuación de este proceso es la siguiente:



Según la ley de GULDBERG y WAAGÉ el equilibrio que corresponde a esta solución reversible es:

$$\frac{(\text{H} - \text{P} - \text{OH})(\text{H}^+)}{(\text{H} - \text{P}^+)} \text{C}$$

Se ve por esta ecuación que con el aumento de concentración de los iones de hidrógeno (H) se cambia la proporción entre proteínas libres (H-P-OH) y proteínas ligadas (H-P) en favor de la última fracción. En soluciones ácidas se encuentran casi exclusivamente moléculas ligadas de proteína. Añadiendo una cantidad pequeña de proteína a una solución fuertemente ácida, se transforma el total de la proteína en la sal y la reacción arriba mencionada pasará enteramente del izquierdo al derecho. La desaparición de los iones de hidrógeno andará entonces paralelamente con las cantidades añadidas de proteína. Por el contrario, si una cantidad considerable del ácido se encuentra ya gastado tendrá lugar la hidrólisis.

En todas las deducciones aplicadas hasta ahora hemos tratado las proteínas del punto de vista de la físico-química clásica. Como hemos podido demostrar, el comportamiento de las proteínas enfrente de ácidos y álcalis, puede comprenderse bastante bien por las teorías de las soluciones en general, como las hemos aplicado en nuestras deducciones. Pero hay que recordarse, por otro lado, que las proteínas son coloides; sus soluciones, entonces, sistemas de dos o tal vez todavía más fases. Puede discutirse, por lo tanto, lo correcto de aplicar las leyes de los sistemas homogéneos. El tratamiento de las soluciones proteicas se parecen frecuentemente muchísimo a

los hechos descriptos arriba. Pasemos a los coloides suspensoides, como, por ejemplo, al sulfuro de arsénico o sales del ácido fénico. En estos sistemas, pueden observarse equilibrios muy semejantes a los que describimos antes y, sin embargo, hay que concluir por causas teóricas que la ley de GUIDBERG y WAAGE no tienen valor para ellos. Las explicaciones que hemos dado para el comportamiento de las soluciones proteicas, en lo sencillo y plausible que son, no son las únicas entonces, y pueden investigarse las propiedades de las proteínas también de, punto de vista de la físico-química de los sistemas heterogéneos o sea de los coloides. No cabe duda que llegará el tiempo que cuando la frontera existente hoy día entre nuestras ideas sobre soluciones coloides y cristaloides habrá perdido su significación conoceremos leyes más generales que tendrán valor para ambas clases de la materia. Pero mientras tanto, es necesario describir los fenómenos por las leyes conocidas actualmente y es por lo tanto imprescindible distinguir sistemas homogéneos y heterogéneos. Las soluciones proteicas parecen encontrarse en el límite de los dos estados mencionados y demuestran, en consecuencia propiedades de ambas clases. Para comprender y explicar los caracteres de las proteínas, usamos entonces conceptos originados en los dos lados del límite mencionado. Según el fenómeno de que se trata, se presentará ventajoso analizarlo unas veces desde el punto de vista de la físico-química clásica, y otras veces por métodos de la química de los coloides. Entra en la manera de interpretar un hecho muchas veces también la individualidad del investigador, teniendo algunos las raíces de su pensamiento en la físico-química clásica, otros, por el contrario, en las conceptos de las químicas de los coloides. Para nosotros, servirá de guía en nuestra elección siempre el punto de vista práctico y usaremos las doctrinas de OSTWALD, VAN T'HOFF y ARRHENIUS, si éstas sirven, para explicar, el fenómeno correspondiente y si no alcanzarían aquéllas, colocaríamos nuestras deducciones sobre el fundamento de la química de los coloides.

III

PRIMERAS INVESTIGACIONES DE LAS PROPIEDADES DE LAS PROTEÍNAS CON LA PRESIÓN OSMÓTICA Y LA DIFUSIÓN.

Tenían estas investigaciones para los investigadores una importancia muy grande, estando basada la diferencia entre coloides y cristaloides, según la definición de GRAHAM — el fundador de la química de los coloides — sobre la existencia o falta de estas propiedades. Una de las primeras investigaciones sobre la presión osmótica de las proteínas la ejecutaron HÜFNER y sus colaboradores con hemoglobina. Colocaron una solución de hemoglobina en una piel de pergamino que se encontraba en comunicación con un manómetro de mercurio. Alrededor de la piel de pergamino había un vaso de precipitación lleno con agua destilada. Siendo las moléculas de hemoglobina bastante grandes para no poder pasar por la piel de pergamino, funcionó éste como una membrana semipermeable. Dejando sólo al sistema por 18-24 horas pudieron observarse que la columna de mercurio subió y llegó en dicho tiempo a una altura mayor de lo que quedó. La altura definitiva de la columna mercurial dependió naturalmente de la concentración de hemoglobina y la temperatura. Para una solución de 5.27 % de hemoglobina de caballo, alcanzó el mercurio en un ambiente de 10° C. una altura de 58.5 milímetros. Puede calcularse por este hecho que los métodos conocidos, el peso molecular de la hemoglobina alrededor de 16.000, cifra que se asemeja bastante bien con los valores obtenidos por otros métodos.

La presión osmótica de la gelatina la sometieron a un examen detenido MOORE y BOAF. Según sus observaciones, sube la presión osmótica en soluciones de gelatina con el aumento de temperatura más rápidamente que le correspondiera a las leyes de VAN T'HOFF; cosa semejante pudo observar LILLIE en sus investigaciones sobre la presión osmótica de albúmina de huevo. Ejecutaron determinaciones de la presión osmótica de soluciones proteicas, además, STARDING, y más recientemente SOERENSEN.

Todos estos investigadores confirmaron la discordia ya mencionada de la teoría de VAN T'HOFF. Este hecho tiene apa-

rentemente varias causas. La mayoría de las determinaciones han sido ejecutadas en soluciones proteicas con un contenido más o menos grande en sales. La eliminación de éstas aparece muchas veces casi imposible y según los autores de entonces, no hubiera tenido que influir en la determinación de la presión osmótica, habiendo sido la membrana enteramente permeable para ellos.

Pero hoy día sabemos que las sales pueden influir en la presión osmótica de una solución proteica por alterar la dispersidad y la hidratación de la fase coloidal. Además, pueden producir las sales, según las investigaciones de DONNAU, una presión contraria y disminuir así la aparente presión osmótica de la proteína.

Pero hay también otra causa para la discordancia entre los hechos observados y las leyes clásicas de las soluciones. Aumentando la concentración de la solución proteica, su presión osmótica sube como ya hemos mencionado mucho más rápidamente que la concentración. Es parecido este fenómeno al hecho observado en soluciones muy concentradas de cristaloïdes. También en este caso no sigue las leyes de VAN T'HOFF. Así por ejemplo la presión osmótica de una solución de 40 % de sacarosa, alcanza un medio más alto que la que puede calcularse por la teoría de VAN T'HOFF. El carácter distintivo de las proteínas y en general de los coloides hidrófilos, frente a los cristaloïdes es que las soluciones de aquéllos se comportan ya como concentradas, aunque su concentración molecular sea muy baja.

La causa evidente de este fenómeno es la relación íntima en que se encuentran las moléculas proteicas con el agua disolvente. Llámase este fenómeno hidratación y la clase a la cual pertenecen las proteínas, coloides hidrófilos derivando su nombre de esta propiedad que es tal vez la más característica que tienen. Como expondremos más adelante pueden comprenderse muchos fenómenos de la físico-química de las proteínas por alteraciones de su hidratación, o sea por cambios de la cantidad de agua que se encuentra ligada a cada una de las moléculas proteicas. La fuerza con que atan y atraen los coloides hidrófilos el agua puede llamarse: presión de hidratación y pertenece ésta a las fuerzas más considerables que encontramos en la naturaleza.

El primer autor que investigó la dependencia de la presión de hidratación de la concentración proteica, fué el botánico REINKE. En la figura primera (1) puede verse el resultado de sus determinaciones significando en éste la abscisa, el agua correspondiente a una cierta cantidad de materia seca y la ordenada la presión en milímetros de mercurio. El gráfico demuestra con toda claridad, que la presión de hidratación sube mucho más rápidamente que la concentración de la materia coloidal.

También desde este punto de vista existe una analogía marcada entre el comportamiento de los coloides hidrófilos y las soluciones concentradas de cristaloides. Pero este paralelismo es todavía mayor. Es sabido que la dilución repetida de una solución ya diluída no produce calor. Por el contrario, por la dilución de una solución concentrada, puede librarse cantidades grandes de calor. Cada químico conoce el calor enorme producido, mezclando ácido sulfúrico con agua. Según las investigaciones de KATK, puede interpretarse este calor como un signo de la hidratación de las moléculas de ácido sulfúrico. Según las teorías modernas, tienen las sustancias, además de sus valencias bien conocidas, que funcionan al producirse los compuestos químicos, también valencias de un otro orden llamadas secundarias y que son éstas las que ligan el agua a la molécula correspondiente. El ejemplo mejor conocido de estas valencias, son las de los cristales que contienen según su composición y forma de cristalización, siempre una cantidad definida de agua. Pero los cristales no son los únicos cuerpos con valencias secundarias. La mayoría de las sustancias solubles en agua, tienen una cierta afinidad para las moléculas de ésta. Esta afinidad es la fuente de la hidratación, y al combinarse las valencias secundarias de la sustancia disuelta con las moléculas del agua, se produce siempre calor: el calor de la hidratación. En soluciones diluídas, las valencias secundarias del cuerpo disuelto están ya saturadas y por esto la añadidura de más agua no causa una nueva producción de calor.

Como mencionamos arriba, las proteínas se caracterizan por comportarse como soluciones concentradas, aunque su concen-

(1) Véase próximo número.

tracción molecular sea baja todavía. La causa de este comportamiento de las proteínas es, que tienen éstas siempre un número muy grande de valencias secundarias. Es claro, entonces, que no se encuentran éstas saturadas casi nunca, pero la cantidad de las valencias no saturadas aún disminuirá con cada agregado de agua. De esta manera pueden explicarse también los hechos observados por REINKE. Para apoyar su teoría, pudo KATZ exponer también otros hechos. Es conocido que al mezclar ácido sulfúrico y agua, la mezcla exhibe siempre un volumen menor que la suma de los dos líquidos. Demuestra también este hecho que existe una atracción entre las dos clases de moléculas y que acercan éstas más unas a otras que las moléculas de cada una de las sustancias entre sí. Esta concentración del volumen se va disminuyendo con cada nueva dilución de la mezcla, demostrándose así la saturación progresiva de las valencias secundarias.

Fenómenos idénticos a los que acabamos de describir, pueden observarse también en soluciones de proteínas y podemos, por lo tanto, suponer que también las causas de éstos son iguales a las que mencionamos.

S. M. NEUSCHLOSZ
Médico

(Concluída).

Del Dr. Ernesto Longobardi

SOBRE UNA NUEVA ASFALTITA: LA KYLITA

En la sesión de comunicaciones que tuvo lugar en nuestra Facultad, como acto de homenaje de la Asociación Química Argentina a la memoria del profesor doctor J. J. J. Kyle, nos ocupamos de uno de los temas que mayormente interesaron al maestro a quien honrábamos: el de los combustibles minerales de la República Argentina.

Insistimos, en esa oportunidad, sobre la derivación natural de las asphaltitas, de los petróleos, tomando como caso particular el de nuestra Rafaelita, cuyo origen petrolífero ha quedado fuera de duda por los trabajos de Kyle, Bodenbender, Houthal y el que suscribe, en colaboración con Comus.

Son muy conocidas las particularidades de este mineral. Se trata de un combustible sólido, muy abundante en la parte sud de la provincia de Mendoza, en las proximidades de San Rafael; de ahí su nombre dado por Hauthal. Su poder calorífico es muy elevado, siendo mayor que el de los principales combustibles minerales sólidos. Por lo general, deja por incineración pequeña cantidad de sustancias minerales, constituidas, en gran parte, por óxidos de vanadio. Este hecho descubierto por Kyle, así como el elevado contenido en azufre de ese combustible, llamaron la atención de ese autor, y nos permitieron, después, su relacionamiento directo con los petróleos de la misma región.

Por ahora, conviene detenernos sobre el proceso en sí, de transformación del petróleo en asphaltita, hoy bastante conocido, al extremo que se ha llegado a reproducirlo artificialmente, en su fase química por lo menos.

Tal proceso se puede sintetizar considerando que los petróleos expuestos a las condiciones atmosféricas, y quizás al calor, perderían por evaporación gran parte de sus componentes más volátiles, al mismo tiempo que los agentes capaces, el oxí-

geno en primer lugar, contribuirían a su oxidación y polimerización ulterior.

Sin duda, el azufre, análogamente al oxígeno, interviene en esta transformación, habiéndose tratado de relacionar por trabajos modernos la proporción de ese elemento en el petróleo originario y en la asphaltita derivada, así como el estado químico del mismo.

La forma de presentarse estos combustibles en la naturaleza, rellenando fisuras y fallas en los proximidades de los yacimientos petrolíferos, lo demuestra. Así, se tiene que una asphaltita, la Grahamita, rellena en West Virginia (Estados Unidos), un filón de un kilómetro de largo y en cuyas proximidades el petróleo casi ha desaparecido de las rocas portadoras por haberse transformado, mientras que a mayor distancia es más abundante el mineral líquido.

En la República Argentina tenemos un caso bastante ilustrativo de lo que antecede, con las asphaltitas de Auca Mahuida, gobernación del Neuquén, estudiadas geológica y químicamente por los doctores Windhausen y Vignau, respectivamente.

El examen de los resultados arrojados por los análisis efectuados por este último, sobre tres muestras extraídas de la veta de asphaltita, en la superficie, a 5 metros y a 23 metros de profundidad, pone de manifiesto con toda claridad un aumento del contenido en sustancias volátiles y disminución correlativa del de carbono fijo, con un mayor poder calorífico que se aproxima al de los petróleos.

Según Windhausen, el largo de la veta de esta asphaltita es de 7.500 metros, aproximadamente; pero aflora en distintos puntos, en trechos muy importantes. Por ejemplo, de donde se extrajeron las muestras, está visible en una longitud de 400 metros, por un ancho de 1,20 metros.

El pozo de 23 metros que se practicó, permitió verificar que el espesor de la veta, hasta esa profundidad, era constante.

Los yacimientos de Rafaelita se presentan más o menos en las mismas condiciones que el anterior, y aunque no conocemos un estudio del mineral tomado a distintas profundidades, sus caracteres generales y su contenido en azufre la aproximan al petróleo de la zona de San Rafael, como podrá verse en los análisis, cuyos resultados en seguida consignamos:

RAFAELITA (1)

Densidad	1.173
Poder Calorífico (Berthier)	6.088 (3)
Cenizas %	0.63
Humedad »	2.05
Sustancias volátiles »	49.51
Carbón fijo »	47.81
Azufre »	4.12
Vanadio en V_2O_5 en las cenizas % »	38.22

$$\frac{\text{Vanadio en } V_2O_5}{\text{azufre}} = 9.27$$

PETRÓLEO DE SAN RAFAEL (2).

Densidad	0.989
Poder Calorífico (bomba)	9740
Cenizas %	0.0377
Asfalto »	3496
Azufre »	1.93
Vanadio en V_2O_5 en las cenizas »	11.93

$$\frac{\text{Vanadio en } V_2O_5}{\text{azufre}} = 9.65$$

Particularmente interesante es, en este caso especial, la relación entre el contenido en V_2O_5 y en azufre, que se mantienen casi constante en el petróleo originario y la asfaltita derivada.

Generalizando en aquella comunicación, nuestras observaciones, decíamos que no conocíamos alfaltitas correspondientes al petróleo de Comodoro Rivadavia.

En efecto, es sabido que el descubrimiento del petróleo de Comodoro Rivadavia fué debido exclusivamente a la casualidad; buscando agua se halló petróleo. No se conocía en esa región, hasta la fecha del hallazgo, ninguna manifestación superficial de petróleo que hicieran presumir su existencia en profundidad.

Hoy estamos en condiciones de afirmar lo contrario, lo que debemos a la amabilidad del geólogo de la Explotación Fiscal, doctor Anselmo Windhausen, quien nos obsequió con una muestra encontrada por él en unos afloramientos en las márgenes del Río Chico, e n las adyacencias de los yacimientos petrolíferos de aquella localidad.

La muestra estaba relleno de fisuras y poros de arenisca ferruginosa, siendo bien compacta y de un negro brillante y con fractura concoidal bien visible que le da el aspecto de obsidiana en la parte expuesta al exterior. Eliminada la roca arenisca, queda como un esqueleto de la sustancia, que analizada, nos dió la siguiente composición sumaria, que ponemos

(1) Análisis del doctor Kyle.

(2) Análisis del autor.

(3) Se sabe que por este método se obtiene un poder calorífico menor.

frente a algunos datos referentes al petróleo de la misma localidad.

ASFALTITA.		PETRÓLEO.	
Humedad	% 1.33	Densidad a 15° C	0.957
Cenizas (no vanádiferas). . .	14.26	Vanadio % del petróleo (en	
Carbón fijo	14.07	V ₂ O ₅	0.00025
Sustancias volátiles	80.21	Poder calorífico	9798
Reacción de los vapores, ácida		Asfalto total	% 31.8
azufre	0.41		
Sust. bituminosas (al benzol) %	6.50		

Contrariamente a lo que ocurre con las demás asphaltitas conocidas en el país, ésta no es vanádifera, hecho que se explica fácilmente si se considera que el petróleo originario sólo contiene vanadio en ínfimas proporciones y que antes de llegar al afloramiento de Río Chico ha debido filtrar por un enorme espesor de rocas.

No conocemos en la Bibliografía una descripción de tal producto y menos su análisis, por lo que creemos realizar un acto de justicia haciendo derivar del nombre de Kyle, el de esta nueva sustancia, a la que desde hoy llamaremos *Kylita*, por más que desearíamos que esta denominación se hiciera extensiva a todas las asphaltitas no vanádíferas argentinas, desde que las vanádíferas, descubiertas por él, han recibido la designación que le conocemos.

ERNESTO LONGOBARDI
Químico

Del Dr. Angel Bianchi Lischetti

LA CLOROFILA Y LA FOTOSINTESIS

El nombre de *clorófila* se aplica al pigmento que comunica su coloración a los tejidos verdes de los vegetales, capacitándolos para asimilar a favor de la luz, el C que obtienen por reducción del CO_2 .

Si se considera que la materia orgánica que constituye la base de la alimentación de todos los organismos, se forma en la naturaleza por acción de la clorófila, se encontrará plenamente justificada la expresión de Darwin, quien la considera como la substancia orgánica tal vez la más interesante entre todas. Esto explica el considerable número de investigaciones que se han llevado a cabo con el objeto de determinar su composición química y de obtener los derivados que permitieran llegar a establecer su constitución molecular. Estas investigaciones, entre las que sobresalen las de Willstätter y sus colaboradores, han resuelto ya numerosas cuestiones al respecto, pero quedan muchísimas otras acerca de las que el conocimiento completo está aún muy lejos de ser alcanzado.

La clorófila no se encuentra difundida en toda la masa del citoplasma sino incorporada a diferenciaciones protoplásmicas especiales a las que se da el nombre de plástidos o leucitos. Cuando éstos están impregnados de clorófila, se los denomina *cloroplastos* o *cloroleucitos*.

La clorófila no es el único pigmento que impregna a los cloroplastos; la acompañan: un pigmento amarillo, la *xantófila* y otro anaranjado, la *carotina*.

Estos pigmentos se separan con gran dificultad, lo que obliga a complicar los métodos de preparación de la clorófila pura en forma tal, que no se tiene luego seguridad sobre si el pro-

ducto obtenido es la misma clorófila, tal como se encuentra en el vegetal o un producto de transformación de la misma. Consecuencia de esto es también la disparidad de los resultados obtenidos por los diferentes autores, debido a la desigual composición de los productos considerados por cada uno como clorófila.

Se ha obtenido productos amorfos y productos cristalizados. Algunos autores aceptan la existencia simultánea en los vegetales de clorófila amorfa y cristalizada.

No se sabe con seguridad si existe una sola clorófila común a todos los vegetales o si es distinta en las diferentes plantas. Willstätter cree que no existe más que una sola clorófila.

Propiedades físicas. — La llamada clorófila pura de Willstätter presenta el aspecto de una masa negro-azulada, de brillo metálico acentuado y de aspecto cristalino. Observada al microscopio se muestra netamente cristalizada.

Es fácilmente soluble en alcohol absoluto y algo menos en el de 95°. Es también soluble en éter sulfúrico, en benceno, cloroformo, sulfuro de carbono, piridina y en los cuerpos grasos. Es casi insoluble en éter de petróleo puro en frío y algo más en caliente, pero se hace muy soluble por adición de un pequeño volumen de alcohol etílico o metílico. Es también soluble en acetona ligeramente hidratada.

Las soluciones de clorófila se alteran con facilidad, especialmente en presencia de la luz. Las soluciones de clorófila en materias grasas son las más estables.

Por adición de agua a las soluciones obtenidas por medio de algunos de los disolventes citados, se obtiene la *clorófila coloidal*.

Las soluciones de clorófila son *fluorescentes*; cuando se las observa a favor de un haz luminoso intenso se muestran netamente dicróicas: verdes por transparencia y de color rojo sangre por reflexión.

Estas mismas soluciones, presentan propiedades espectroscópicas características, mostrando una serie de bandas de absorción. Su número y disposición varían ligeramente según los diferentes autores, por no haber operado todos con productos idénticos, pero los resultados coinciden en sus líneas generales. El espectro de la clorófila obtenido con soluciones medianamen-

te concentradas, presenta por lo menos seis bandas de absorción:

- I. — Una banda correspondiente al rojo, entre las líneas B y C de Fraunhofer. Esta es la más evidente y constante, pues se la observa aún cuando se opera con soluciones tan diluídas que no alcanzan a mostrar su coloración verde característica.
- II. — La segunda banda aparece en el anaranjado, entre C y D; es más débil y menos neta.
- III. — Una banda más débil aún, inmediatamente después de D.
- IV. — Una banda a la izquierda de E, correspondiente al verde. Esta no aparece con la clorófila de Willstätter, por lo que se la considera producida por sustancias extrañas a la clorófila.
- V. — Esta banda aparece en el azul, antes de F y es de intensidad mediana.
- VI. — Una banda entre F y G que se continúa con absorción total de todo el resto del espectro (índigo y violeta).

Cuando se opera con clorófila coloidal o con placas delgadas de clorófila sólida o bien con suspensiones de clorófila en láminas de gelatina, se observan las mismas bandas pero con la particularidad de que todas ellas se encuentran algo desplazadas hacia el rojo, ocupando la misma posición que se observa cuando se opera con hojas vivas.

Composición química. — La clorófila de Willstätter es un compuesto órgano magnésico constituido por C.H.O.N. y Mg. No se encuentra en ella ni el P ni el Fe que fueron señalados por algunos investigadores como constituyentes de la clorófila.

Respecto de la unidad o pluralidad de la clorófila en los diferentes vegetales, se acepta hoy en día que la clorófila es en todos el mismo compuesto, teniendo en cuenta que siempre se encuentra aproximadamente el mismo porcentaje de magnesio y de fitol y que por descomposición parcial se obtienen derivados semejantes.

La clorófila de Willstätter está constituida muy probablemente, por dos pigmentos muy afines, capaces de transformarse recíprocamente el uno en el otro. Son los productos que se co-

nocen con los nombres de Clorófila *a* y Clorófila *b* y a los que se atribuye la fórmula bruta $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg.$ y $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg.,$ respectivamente. La Clorófila *b* diferiría pues de la Clorófila *a* por tener 2 átomos menos de H y 1 átomo más de O.

En cuanto a la constitución química de la clorófila, no puede afirmarse de que sea conocida. Para tratar de establecerla, se procura estudiar separadamente los derivados que se obtienen a favor de procedimientos adecuados.

Los derivados así obtenidos hasta la fecha son muy numerosos y han sido conseguidos principalmente:

- 1.— Por acción de ácidos minerales u orgánicos, concentrados o diluïdos, sobre soluciones de clorófila en diversos disolventes, operando en frío, en caliente, bajo presión, etc.
- 2.— Por acción de los álcalis en las mismas condiciones.
- 3.— » » » agentes de oxidación.
- 4.— » » » » reducción.
- 5.— » acciones diastásicas.

Los más interesantes de los derivados obtenidos, pueden agruparse dentro de categorías, de las que, las más importantes son:

1.º Las *clorofilinas* que son compuestos organomagnésicos obtenidos por acción de los álcalis en frío o en caliente sobre la clorófila, en presencia de agua.

2.º Las *Filinas*, compuestos organomagnésicos que se obtienen por acción en autoclave de soluciones alcohólicas de KOH sobre la clorófila o las clorofilinas. Willstätter preparó cuatro filinas: la glaucofilina, la rodoñlina, la pirofilina y la filofilina.

3.º Las *Porfirinas*, compuestos orgánicos, privados de Mg., obtenidos por acción de los ácidos sobre las filinas. Se han obtenido cuatro, correspondientes a las filinas citadas: la glaucoporfirina, la rodoporfirina, la piroporfirina y la filoporfirina.

Los derivados obtenidos de la clorófila son muy numerosos, como hemos dicho y de muchos de ellos se conoce la constitución química, lo que ha permitido establecer en parte la probable

constitución de la clorófila, pero, a pesar de ello se está aún lejos de poder establecer con cierta seguridad la fórmula de constitución de este pigmento.

Propiedades químicas. — Respecto de las propiedades químicas de la clorófila, sólo indicaremos las que se relacionan con las denominadas propiedades fisiológicas.

Becquerel, en 1874, pudo comprobar que la adición de clorófila a las sustancias sensibles a la acción de la luz, aumenta su sensibilidad. Si se expone una placa fotográfica a la acción del espectro solar, se observa que ésta se impresiona en toda la porción que corresponde a la comprendida entre la raya G de Fraunhofer y el ultravioleta. Si se incorpora clorófila a la placa y se repite la experiencia, se nota que la acción se manifiesta desde el ultravioleta hasta la raya G correspondiente al verde. Con una exposición prolongada se llega a impresionar hasta la región comprendida entre B y C del rojo.

Este hecho demuestra que la clorófila, a la manera de las sustancias fluorescentes en general, es capaz de actuar como sensibilizador en ciertas reacciones químicas, cuando se halla incorporada al sistema en reacción.

Por otra parte, Willstätter y Stoll, empleando clorófila coloidal, han podido demostrar que ésta es capaz de incorporar el anhídrido carbónico y de desprenderlo luego volviendo a su estado primitivo o de desprender CO^2Mg , transformándose en feofilina.

Resulta pues que, por un lado la clorófila se manifiesta como un *sensibilizador* y por otro como una sustancia capaz de intervenir químicamente en ciertas reacciones.

Propiedades fisiológicas. — La propiedad fisiológica fundamental y característica de la clorófila consiste en el hecho de que comunica al protoplasma al que se encuentra incorporado, la facultad de asimilar el C del CO^2 . Esta propiedad tiene considerable importancia para los seres vivientes en general, pues es la gran fuente de la materia orgánica que constituye la base de la alimentación. Tan es así que la supresión de la clorófila determinaría la extinción de la casi totalidad de los organismos actuales.

Esta propiedad de la clorófila sólo se manifiesta en presencia

de la luz. En la obscuridad, no solamente deja de actuar, sino que se transforma en otros productos, descomponiéndose más o menos profundamente.

Respecto de la forma en que la clorófila interviene en la asimilación del C del CO^2 por parte del protoplasma, es muy poco conocida y los conocimientos que se tienen al respecto, puede decirse que se limitan a hipótesis más o menos apoyadas en algunos hechos de observación. Por esta razón, las opiniones están divididas. Según algunos, la clorófila actuaría como un sensibilizador del protoplasma o de las sustancias que entran en reacción. Se fundan éstos en que siendo la clorófila una sustancia fluorescente, goza de la propiedad de transformar las radiaciones luminosas, aumentando su longitud de onda, es decir, que transforma las radiaciones luminosas en otras más próximas al extremo rojo del espectro, que son capaces, según Tswett, de determinar la reducción del anhídrido carbónico. Otros investigadores creen que la clorófila interviene químicamente en la reducción del CO^2 . Entre éstos, Willstätter y Stoll, creen que la clorófila es susceptible de incorporar el CO^2 y que por una hidratación simultánea, se forma un compuesto carbónico de la clorófila. Este último vuelve a descomponerse, regenerando la clorófila y separándose el primer compuesto orgánico que contiene el C obtenido del CO^2 .

Cualquiera que sea la forma en que intervenga la clorófila en la reducción del CO^2 , es indudable que, como en todas las transformaciones que se producen en el protoplasma, han de intervenir otras sustancias de la categoría de los fermentos, complicando la serie de transformaciones que se producen durante la reducción del CO^2 .

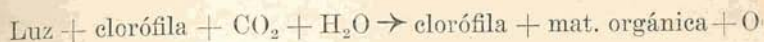
LA FOTOSÍNTESIS.

La propiedad de la clorófila de reducir el C del CO^2 , constituye la base de la Fotosíntesis, o sea de la función mediante la cual el protoplasma provisto de clorófila, es capaz, bajo influencia de la luz, de producir en el seno de su masa, compuestos orgánicos de molécula más o menos pesada y compleja.

Sin que pueda afirmarse hasta dónde llega la intervención de la clorófila, la observación demuestra que, simultáneamente con la reducción del C del CO^2 , se produce un aumento de ma-

teria orgánica en el protoplasma y un desprendimiento de oxígeno.

Este hecho puede representarse de la siguiente manera:



Por otra parte, se observa que la relación que existe entre el volumen de CO_2 absorbido por el protoplasma provisto de clorófila y el volumen del O que desprende, es igual a la unidad, es decir que $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1$. Lo que indica que el O desprendido es el que procede del CO_2 reducido. Esto permite representar en la siguiente forma el resultado final de las transformaciones que se producen:



El mecanismo de la fotosíntesis, considerado de una manera general y a grandes rasgos, resulta pues sencillo:

El protoplasma provisto de clorófila, absorbe CO_2 y H_2O .

La clorófila absorbe las radiaciones luminosas, y provoca la reducción del CO_2 .

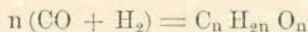
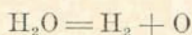
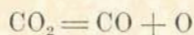
El C entra en combinación con los elementos del agua para formar materia orgánica.

El O puesto en libertad por reducción del CO_2 es eliminado.

Pero cuando se pretende entrar a investigar el papel que la clorófila desempeña, la forma en que actúan las radiaciones luminosas, cuales son las sustancias protoplásmicas que intervienen o, más simplemente, cuál es o cuáles son el o los primeros compuestos orgánicos que se constituyen, se observa que nada poseemos al respecto que, por bien comprobado, nos permita establecer afirmaciones categóricas.

Uno de los puntos más discutidos, lo constituye el que se refiere al mecanismo íntimo de la fotosíntesis y al primer compuesto orgánico que se produce en el vegetal como consecuencia de la fotosíntesis. A este respecto se han emitido numerosas hipótesis de las que consignaremos las más importantes.

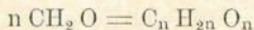
Boussingault supone una disociación de los elementos del CO^2 y del H_2O y su combinación posterior con formación de hidratos de carbono.



Baeyer, admite que por combinación del H_2O y del CO_2 , se produce en primer término el metanal o aldehído fórmico:

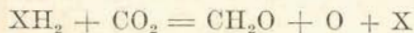
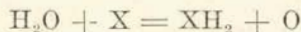


el que, por polimerización ulterior, habría de producir diferentes hidratos de carbono.

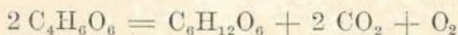
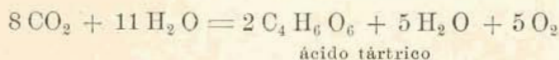


Esta hipótesis fué resistida al principio debido a que, siendo el metanal un compuesto tóxico para el protoplasma, no podía concebirse su presencia en la célula, pero, a pesar de esto, más adelante pudo comprobarse su existencia en los tejidos clorofílicos de vegetales sometidos a la acción de la luz solar.

Gautier también admite la formación del metanal, pero hace intervenir químicamente a la clorófila, a la que representa por X, expresando en esta forma las reacciones:

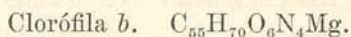
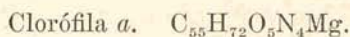


Liebig acepta la formación de ácidos como primer producto, los que por transformaciones posteriores llegarían a constituir los hidratos de carbono:



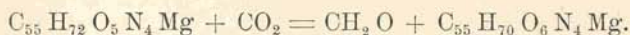
Las teorías más modernas admiten la intervención de la clorófila en la reacción. Entre estas merece citarse la del doctor Enrique Herrero Ducloux, que al hecho de ser muy racional, se agrega el de que al hacer intervenir a la clorófila, da una explicación acertada de la relación existente entre las clorófilas *a* y *b* de Willstätter.

En efecto, estas clorófilas, tienen según ya hemos visto, las siguientes fórmulas:

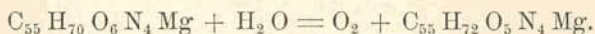


observándose que la clorófila *b* difiere de la *a* por poseer 2 átomos menos de H y un átomo más de O.

Ahora bien, si la clorófila *a* entra en combinación con el CO_2 , se transforma en clorófila *b* con formación de metanal.

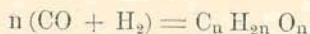
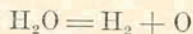
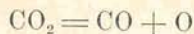


Esta última, por hidratación, regenera a la clorófila *a* con desprendimiento de O:



ANGEL BIANCHI LISCHETTI.
Doctor en Ciencias Naturales

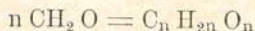
Boussingault supone una disociación de los elementos del CO^2 y del H_2O y su combinación posterior con formación de hidratos de carbono.



Baeyer, admite que por combinación del H_2O y del CO_2 , se produce en primer término el metanal o aldehído fórmico:

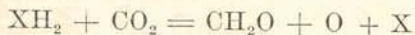
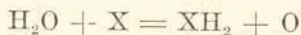


el que, por polimerización ulterior, habría de producir diferentes hidratos de carbono.

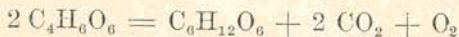
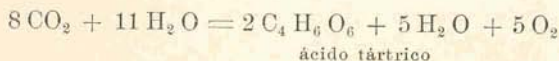


Esta hipótesis fué resistida al principio debido a que, siendo el metanal un compuesto tóxico para el protoplasma, no podía concebirse su presencia en la célula, pero, a pesar de esto, más adelante pudo comprobarse su existencia en los tejidos clorofílicos de vegetales sometidos a la acción de la luz solar.

Gautier también admite la formación del metanal, pero hace intervenir químicamente a la clorófila, a la que representa por X, expresando en esta forma las reacciones:

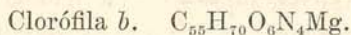
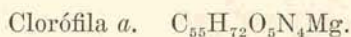


Liebig acepta la formación de ácidos como primer producto, los que por transformaciones posteriores llegarían a constituir los hidratos de carbono:



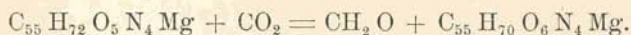
Las teorías más modernas admiten la intervención de la clorófila en la reacción. Entre estas merece citarse la del doctor Enrique Herrero Ducloux, que al hecho de ser muy racional, se agrega el de que al hacer intervenir a la clorófila, da una explicación acertada de la relación existente entre las clorófilas *a* y *b* de Willstätter.

En efecto, estas clorófilas, tienen según ya hemos visto, las siguientes fórmulas:

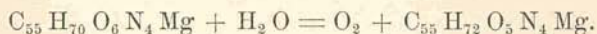


observándose que la clorófila *b* difiere de la *a* por poseer 2 átomos menos de H y un átomo más de O.

Ahora bien, si la clorófila *a* entra en combinación con el CO_2 , se transforma en clorófila *b* con formación de metanal.



Esta última, por hidratación, regenera a la clorófila *a* con desprendimiento de O:



ANGEL BIANCHI LISCHETTI.
Doctor en Ciencias Naturales

De Lucien Hauman

LA SISTEMÁTICA DE LOS BACTERIOS

Al ver la soberana indiferencia que manifiestan, en general, los bacteriólogos, tanto los que estudian las enfermedades infecciosas como los que se dedican a las fermentaciones, para la sistemática de los microorganismos, objetos de sus investigaciones, parecería que estos microbios o bacterios no pertenecieran ni al reino vegetal, ni al reino animal, y fuesen seres creados por Dios para que tengan ellos el placer de estudiarlos, sin que puedan tener estos estudios relación alguna con la zoología, y menos todavía con la botánica. Y es realmente asombroso ver las libertades que se toman estos hombres de ciencia, desprovistos de una manera absoluta, según parece, del menor sentido sistemático, de crear géneros y especies, establecer sinonimias antojadizas y fusionar grupos, al punto de dar a un mismo ser, en un mismo trabajo, nombres genéricos correspondiendo a familias distintas. Por otra parte, en su gran mayoría, los tratados de bacteriología o microbiología no consagran, no diré un capítulo, pero ni siquiera un párrafo a definir la situación en el reino vegetal (o animal) de estos microorganismos a los cuales dedican centenares cuando no millares de páginas: sus autores, tampoco piensan útil ni conveniente, para no decir indispensable, dejar establecido en alguna parte el sentido de estas palabras, *Bacillus*, *Coccus*, *Bacterium*, que emplearán continuamente (1), lo cual no deja de resultarles cómodo, por que les permite, para evitar sin duda, repeticiones poco elegantes de la misma palabra, llamar el mismo organismo alternativamente *Bacillus*, *Bacterium* o *Vibrio* (3 géneros, 2 familias) como hacen,

(1) Notable excepción a esta regla casi general es la obra de E. SMITH, *Bacteria in relation to Plant Diseases* (Washington, 1905) en el primer tomo de la cual, pág. 154-177 está ampliamente tratada la cuestión que nos ocupa.

nuevo, no lo podía imaginar tan vasto como resultó ser; y pensó que había *un* fermento láctico. *un* fermento acético, *un* fermento úrico, etc., cuando sabemos hoy que los hay por docenas. Además, cuando Pasteur hacía sus grandes descubrimientos, no se sabía siquiera si los organismos estudiados eran animales o plantas, y la primera tentativa de clasificación botánica de los bacterios, clasificación muy imperfecta todavía, la realizó Cohn en 1872. Pero hoy, después de medio siglo de intensísima labor, con el maravilloso perfeccionamiento de la técnica de los cultivos y de las coloraciones, y después del estudio profundizado de los grupos vecinos, Algas, Hongos, Cianofíceas, la sistemática de las Esquizomicetas o Bacterios, alcanzó, en sus líneas generales, en la división en familias y géneros, un grado de perfección tal, que ya no puede haber excusas valideras para no respetar las divisiones establecidas, y para seguir considerando esta provincia del reino vegetal como un territorio sin dueño y sin ley — un « *no man's land* » — donde cada uno puede hacer lo que se le ocurra o le inspiran sus caprichos. Que lo quieran o no los bacteriólogos, la microbiología, mientras estudia bacterios ú hongos, es una provincia de la botánica, y por lo tanto debe inclinarse delante las necesidades fundamentales de dicha ciencia, y ante todo, so pena de volver al caos, respetar su sistemática y las reglas de nomenclatura que la práctica demostró tan indispensables, que hubieron de estudiarlas y sancionarlas diversos congresos internacionales.

Tendremos oportunidad más adelante de mostrar los inconvenientes de la anarquía que reinó, del punto de vista taxonómico, en la microbiología en su primer medio siglo de vida.

Creo pues interesante, sin entrar en más detalles que los indispensables para designar correctamente los organismos estudiados en microbiología, dar a continuación, en sus líneas generales, la sistemática interna de las Esquizomicetas, clase de la primera división del reino vegetal, las Esquizófitas. Pero me parece necesario agregar, primero, algunas palabras sobre los principios fundamentales de toda nomenclatura taxonómica.

1.º La nomenclatura debe ser latina y binaria, principio universalmente adoptado desde Lineo — lo que no impidió a

los bacteriólogos fabricar nombres como *Bacillus fluorescens liquefaciens*, *Bacterium coli commune*, etc., por los cuales conviene adoptar las simplificaciones propuestas desde años.

2.º Todos los grupos sistemáticos deben, en regla general, basarse sobre caracteres morfológicos; las propiedades fisiológicas son, por una parte, demasiado variables, y por otra parte, comunes muchas veces a seres morfológicamente muy distintos. Para nuestros bacterios, debemos reconocer que las diferencias de forma son tan pocas entre especies de un mismo género, que resulta indispensable recurrir a caracteres fisiológicos, como las propiedades patógenas o bioquímicas (fermentaciones, modificaciones de los diversos medios de cultivo, etc.), pero estas características deben siempre subordinarse a caracteres morfológicos, *los cuales deben constituir, exclusivamente, la base de los géneros*. Nombres genéricos como *Urococcus*, *Nitrobacter*, *Saccharobacillus*, que designan Cocos, bacterios o bacilos capaces de realizar tal o cual reacción química son inadmisibles y deben desaparecer, y cada uno que sigue empleándolos, presta un mal servicio a la ciencia.

3.º La regla general, cuando se trata de elegir entre varios nombres dados a una misma especie o grupo de especies (géneros, familias, etc.), es la regla de prioridad: el nombre más antiguo es el único válido. Pero la práctica demostró que no es posible aplicarla con absoluto rigor, y que resulta necesario sacrificar a veces nombres muy antiguos creados en épocas en que el adelanto de la ciencia no permitía darles un sentido claramente definido. Esta consideración obligó a los Congresos de naturalistas a fijar para los diversos grupos, una fecha inicial de la nomenclatura. Es así que la nomenclatura de las Fanerógamas, Pteridófitas, Hepáticas, Liqueenes y Algas (salvo excepciones), empieza en 1753, fecha de la publicación del *Systema plantarum* de Lineo, la de los Musgos (Muscineae) en 1801 (Hedwig, *Species Muscorum*), de los Hongos, según los grupos, en 1801 (Persoon) o 1821-32 (Fries), de las Nostocáceas en 1886 o 1892 (según los grupos), de las Oedogoniáceas en 1900, etc.

El último Congreso botánico de 1910 había decidido que el punto de partida de la nomenclatura de las Esquizomicetas quedaría establecido en el Congreso siguiente, que debía reunirse

en 1915, pero en 1915 la humanidad tenía, desgraciadamente preocupaciones más graves — y la civilización todavía no ha vuelto a ganar el terreno perdido por aquella irrupción de barbarie ancestral del año 1914.

No se fijó, pues, la fecha inicial de la nomenclatura de los bacterios, de lo cual resulta que en algunos casos que mencionaré más allá, subsisten dudas sobre los nombres genéricos que deben emplearse. Mi opinión es que los nombres que deben conservarse son los que resulten a la vez suficientemente definidos y más universalmente empleados (1) y, tal vez, decida con acierto el futuro Congreso que el punto de partida de la nomenclatura de las Esquizomicetas sea, el *System der Bakterien* de Migula del año 1900.

Es este último que sigo, por ser en realidad el único completo, modernizándolo en algunos puntos.

Clase **SCHIZOMYCETES** (sinon.: *Bacteria*).

I. Células sin inclusiones de azufre: Orden **Eubacteria**.

A. Células esféricas Familia COCCACEAE

B. Células alargadas:

I. Células aisladas o formando
cadenas sin constituir verdaderos
filamentos;

a Células no encorvadas » BACTERIACEAE

b » más o menos
encorvadas » SPIRILLACEAE

II. Células asociadas en filamentos
amenudo ramificados y envueltas en una vaina
mucilaginosa. Multiplicación por conidios

» PHYCOBACTERIACEAE.

II. Células conteniendo granos de azufre: Orden **Thiobacteria**

A. Células sin pigmento colorado Fam. BEGGIATOACEAE

B. Células con bacterio-purpurina » RHODOBACTERIACEAE.

(1) La explicación del asunto de los « *nomina rejicienda* » y « *nomina conservanda* » me llevaría demasiado lejos: el lector que lo desea, encontrará amplios detalles sobre el asunto en la revista *Physis*, T. 6 (1922), p. 88-98.

Falta agregar la familia Mixobacteriaceae establecida hace poco para unos curiosos organismos cuyos individuos, de forma bacilar y envueltos en una vaina mucilaginosa, constituyen colonias ovoideas, a veces reunidas en racimo sobre un pedicelo y formando fructificaciones recordando las de las Mixomicetas.

I. Fam. COCCACEAE.

I. Células sin cilias ni flagelos:

- A. Células dividiéndose según un solo sentido del espacio y formando cadenas gen. *Streptococcus*
- B. Células dividiéndose según dos sentidos del espacio » *Micrococcus*
- C. Células dividiéndose según tres sentidos del espacio » *Sarcina*

II. Células con cilias o flagelos (móviles):

- A. Células dividiéndose según dos sentidos del espacio » *Planococcus*
- B. Células dividiéndose según tres sentidos del espacio » *Planosarcina*.

Gen. *Streptococcus* BILLROTH.

Aquí tenemos: *Streptococcus pyogenes* (inflamaciones, furunculos), *Str. erysipelatos* (erisipela), *Str. acidilactici* (fermento láctico), *Str. mesenteroides* (sinónimo: *Leuconostoc mesenteroides*, produciendo los « huevos de rana » en los jugos azucarados de los ingenios).

Gen. *Micrococcus* COHN.

Micrococcus pyogenes (sinon.: *Staphylococcus pyogenes*, con sus variedades — o especies distintas? — *aureus*, *albus*, *citreus*, agentes de supuraciones, inflamaciones, etc.); *M. gonorrhoeae* (sinónimo *Gonococcus*); *M. nitrosus* (sin.: *Nitrosococcus*, fermento nitroso); *M. ureae* (fermento úrico), etc.

Gen. *Sarcina*.

Sarcina lutea y *S. aurantiaca*, frecuentes en el aire, *S. pulmonum* (en el esputo tuberculoso).

II. Fam. BACTERIACEAE.

- A. Células sin ciliás ni flagelos (inmóviles) gen. *Bacterium*
- B. Células con ciliás en toda su superficie » *Bacillus*
- C. Células con un flagelo en uno de sus polos » *Pseudomonas*.

Gen. *Bacterium*.

Bacterium aceti (sinon.: *Mycoderma aceti*, un fermento acético) *B. Pasteurianum* (id.) *B. aerogenes* (sinon. *B. lactis aerogenes*, ferm. láctico); *B. acidi-lactici* (id.) *B. nitrobacter* (sinon. *Nitrobacterium*, ferm. nítrico); *B. mycoides* (de la tierra), *B. claviforme* (sinon.: *Tyrothrix claviforme*, de la maduración de los quesos), etc. — *B. anthracis* (del carbunclo), *B. tuberculosis* (tuberculosis) *B. diptheriae* (difteria), *B. pestis*, *B. pneumoniae* (sinon. *Diplococcus pneumoniae*, de las vías respiratorias), *B. leprae*, etc.

Gen. *Bacillus* COHN.

Bacillus subtilis (bacilo del heno, ubicuitario), *Bacillus amylobacter* (ferm. butírico) *Bacillus vulgaris* (sinon. *Proteus vulgaris*, ferm. putrido-amoniacal), *Bacillus prodigiosus* (con pigmento rojo), *Bacillus radicolica* (sinon.: *Rhizobium leguminosarum*, de las raíces de Leguminosas), *Bacillus vulgatus* (sinon.: *B. mesentericus vulgatus*, de las tierras, de las papas) — *Bacillus coli* (colibacilo), *Bacillus thyphosus* (de la fiebre tifoidea), *Bacillus tetani*, etc.

Observación: El bacteriólogo norteamericano E. SMITH ha contestado la validez del género *Bacterium* en el sentido que le dá MIGULA, por haber sido empleado este nombre por EHRENBURG (1828) y más tarde por COHN (1872) para microorganismos móviles (provistos de ciliás o flagelos); deducciones más o menos seguras le llevan a admitir que las especies designadas por estos autores como *Bacterium* eran del tipo *Pseudomonas*, de-

biendo *Bacterium* COHN reemplazar *Pseudomonas* MIGULA, lo que obliga al autor norteamericano a proponer un nuevo nombre genérico, *Aplanobacter* SMITH para las Bacteriáceas desprovistas de cilias o flagelos. En presencia de las dudas que subsisten sobre el sentido exacto de *Bacterium* según COHN, y de las grandes molestias que traería la modificación propuesta, conviene conservar los géneros *Bacterium* con el sentido que les dió MIULA (1).

Gen. *Pseudomonas* MIGULA.

Tenemos: *Pseudomonas fluorescens* (sin.: *Bacillus fluorescens liquefaciens*) *Ps. putidus* (sinon.: *B. fluorescens putidus*, no licuante), *Ps. europaea* (sinon. *Nitrosomonas europaea*, fermento nitroso), *Ps. pyocianea* (sinon. *B. pyocianeus*, del pus azul).

Fam. SPIRILLACEAE.

- A. Células poco encorvadas (en forma de coma o de S) con una o dos cilias en un polo gen. *Vibrio*
- B. Células unduladas o dando una o dos vueltas, provistas de numerosos flagelos en sus polos » *Spirillum*
- C. Células delgadas y muy alargadas, enrolladas en tirabuzón, y sin cilias o flagelos (tal vez Protozoarios!) » *Spirochaeta*.

Gen. *Vibrio* COHN (sinon. *Microspira* SCHROETER).

Vibrio aquatilis, *V. zonatus*, *V. pseudocomma*, etc., en las aguas de ríos y aguas corrientes de ciudades; *V. cholerae-asiaticae* (sinon. *Bacillus comma*, *Spirillum cholerae-asiaticae*, etc. agente del cólera), *V. Metschnikovii* patógeno para las gallinas), *V. luminosus* (sinon.: *Photobacterium luminosum* de las aguas marinas).

(1) Este es un caso en que podría intervenir el próximo congreso internacional de Botánica, decretando « nomina conservanda » *Bacterium* MIGULA y *Pseudomonas* MIGULA y « nomina rejicienda » *Aplanobacter* SMITH y *Bacterium* COHN.

Observación: Aquí también hay divergencias sobre el nombre genérico válido: *Vibrio* ha sido creado en el siglo XVIII por MÜLLER quien lo aplicaba lo mismo a Espiriláceas como a Anguilulas (Vermes) — y modernizado un siglo más tarde para aplicarlo al agente del cólera. MIGULA sin embargo adoptó el nombre más moderno, pero bien definido de *Microspira* que no ha sido adoptado por los bacteriólogos en general. Parece conveniente conservar *Vibrio*, universalmente empleado.

Gen. *Spirillum* EHRENBURG.

Sp. volutans, *Sp. subtilissimum*. *Sp. coprophilum*, etc., en aguas cargadas de materia orgánica, estiércol, etc. *Sp. plicatilis* (aguas sucias), *Sp. dentium* (en el sarro de los dientes), *Sp. Obermeieri* (espirilo de la fiebre recurrente), *Sp. pallida* (de la sífilis). — Muchos autores consideran, con razón sin duda, a estos organismos como pertenecientes probablemente a los Protozoarios.

Fam. PHYCOBACTERIACEAE (sinon. *Chlamydobacteriaceae*) (1).

Los microorganismos que constituyen esta familia, en razón de su polimorfismo y de las dificultades que presentan la mayor parte para cultivarse, son bastante mal conocidos; su sistemática es muy insegura todavía y varía mucho según los autores. Menciono solo algunos géneros de importancia microbiológica:

A. Filamentos no ramificados:

1.º Filamentos de igual diámetro en toda su extensión;

a Filamentos enredándose unos con otros, en tirabuzón gen. *Gallionella*

b Los filamentos no se enriedan » *Chlamydotrix*.

2.º Filamentos más delgados en la base (fijada sobre un soporte) y ensanchándose hacia el ápice. Los conidios se producen por división de

(1) Adopto la palabra Phycobacteriaceae empleada por ENGLER en la última edición de su *Syllabus* (1919), palabra que recuerda felizmente el aspecto de Algas (filamentosas) de estos organismos, pero cuyo origen ignoro.

las células en los tres sentidos del espacio

gen. *Crenothrix*

B. Filamentos divididos algunas veces dicotomicamente, conidios ciliados » *Sphaerotilus*

C. Filamentos muy ramificados, formando a veces colonias o aglomeraciones en forma de estrella, conidios sin ciliias produciéndose por simple segmentación del filamento » *Actinomyces*.

Gen. *Gallionella* EHRENB.

G. ferruginea (de las aguas ferruginosas, capaz por su acumulación de tapar cañerías).

Gen. *Chlamydothrix* MIGULA.

Chl. ochracea (sinon. *Leptothrix ochracea*; fermento ferruginoso de las aguas).

Gen. *Crenothrix* COHN.

Cr. polyspora (vive como *Gallionella*).

Gen. *Sphaerotilus* KÜTZING.

Sp. dichotomus (sinon. *Cladothrix dichotoma*; en las aguas, amenudo fijado sobre algas).

Gen. *Actinomyces*

Act. chromogenes (sinon. *Streptothrix chromogenes*; en la tierra, produciendo una pigmentación marrón oscura alrededor de sus colonias en gelatina), *Act. bovis* (agente de la actinomicosis).

Fam. BEGGIATOACEAE.

Para esta familia y la siguiente cuyos representantes se estudian muy raras veces en los laboratorios de microbiología, daré pocos detalles:

Gen. *Thiothrix* WINOGRADSKY:

Filamentos fijados por la base, inmóviles; hay conidios. Ejemplo: *Th. nivea* (en fuentes sulfurosas, o aguas cargadas de H²S).

Gen. *Beggiatoa* TREV.

Filamentos libres, móviles; no hay conidios. Ejemplo:

B. alba (vive en los mismos sitios que *Thiothrix*), *B. minima* (en el mar).

Fam. RHODOBACTERIACEAE.

Familia muy heterogenea donde se distinguió una docena de géneros. Citaré:

Gen. *Lamprocystis* SCHRÖT.

Células apenas alargadas constituyendo masas sólidas, después huecas y que se deshacen en grumos. Ejemplo: *L. roseo-persicina* (formando pequeñas masas rosadas en aguas cargadas de residuos vegetales).

Gen. *Thiospirillum* WINOGRADS.

Organismo libre, espiralado, flagelado: *Th. sanguineum* (en aguas cargadas de materias orgánicas).

La sistemática de los Bacterios, sobre todo si nos limitamos a las tres primeras familias, las más importantes para el microbiólogo, resulta pues extraordinariamente sencilla: todas las Esquizomicetas que se cultivan en los laboratorios o se mencionan corrientemente en bacteriología (1), se distribuyen en unos diez géneros perfectamente suficientes. Todos los demás, como *Amylobacter*, *Azotobacter*, *Nitrobacter*, *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Clostridium*, *Diplococcus*, *Gonococcus*, *Leconostoc*, *Mycoderma*, *Pasteurella*, *Pneumococcus*, *Proteus*, *Staphylococcus*, *Thiothrix*, etc. (podrían citarse todavía varias docenas más: cf. E. Smith, op. cit.) son simples sinónimos, nombres creados inutilmente que, en algunos casos, sacándoles su terminación latina, pueden resultar cómodos como nombres vulgares de organismos o grupos de organismos muy conocidos, pero que deberían abandonarse completamente como nombres científicos: su solo interés actual es recordar la deplorable anarquía sistemática que reinó mucho tiempo en bacteriología, e inspirar tal vez mayor prudencia a los que podrían ser tentados de crear nombres nuevos con el muy probable resultado de alargar la lista tan nutrida ya, de los sinónimos.

Junio 1923.

(2) Se da por consabido que las levaduras o *Saccharomyces*, los *Mucor* (incluso *Amylomyces*), *Penicillium*, *Aspergillus*, y todo el grupo de los *Oospora* y *Trichophyton* pertenecen a la clase de los Hongos.

Del Dr. David Zanalda

LA REVELACION

de los comienzos de la insuficiencia funcional del hígado por medio de un proceso químico

Sobre este problema en estos últimos tiempos se ha escrito mucho y mucho se ha trabajado en los laboratorios, pero hasta el momento no se ha llegado a su definitiva solución.

El doctor Jean Pernet (1) hace una inteligente exposición indicando las investigaciones químicas hasta hoy practicadas y como el médico puede utilizar de inmediato algunas de ellas, mientras que para otras es necesario que un químico intervenga en su laboratorio para poderlas realizar.

En verdad, que en general cuando la insuficiencia funcional del hígado es clínicamente evidente, las pruebas químicas intervendrán para confirmar el diagnóstico y demostrar el grado de las alteraciones funcionales biliares, glicogénicas, proteicas, etc. Considero que las investigaciones químicas son indispensables cuando se trata de evidenciar *las primeras manifestaciones de ligeras insuficiencias hepáticas*, en que los síntomas clínicos no puede evidenciarlas. Esto es de la más alta trascendencia cuando hay que tenerlas en consideración durante el tratamiento de enfermedades agudas infecciosas y cuando hay que practicar una anestesia general mediante el cloroformo en operaciones de urgencia, pues es sabido el efecto tóxico del cloroformo sobre las células hepáticas, especialmente cuando este órgano no se encuentra en su estado fisiológico.

Esta publicación tiene por objeto exponer los medios más comunes hasta hoy propuestos para reconocer una insuficiencia funcional hepática sin entrar a discutir los diversos métodos, porque es sabido que ninguno de los propuestos es suficientemente rápido y seguro. Es mi opinión que los químicos y fisió-

logos tienen que seguir sus investigaciones hasta hallar una reacción química que sirva de inmediato para reconocer las fallas de nuestro mayor laboratorio químico: el hígado.

En varias ocasiones, como clínico, encontrando — por medio de la palpación y de la percusión — el área del lóbulo izquierdo del hígado algo aumentada; sin tener otros datos somáticos ni anamnésicos he formulado el diagnóstico de sífilis, enfermedad que era contraloreada con los exámenes sucesivos de la sangre. Cito el caso de una señora de 48 años con aspecto de perfecta salud, que todavía conservaba sus menstruaciones normales, que solamente había padecido de un ataque de apendicitis a los 40 años y que fué operada en frío de apendicectomía con todo éxito; viuda, y no había tenido embarazos; su esposo había fallecido de neumonía. Todos los antecedentes de la familia eran buenos...; bien, esta señora vino a mi consultorio porque había notado, desde un mes aproximadamente que por la tarde se le hinchaban algo los tobillos pero sin dolor alguno. Después de un prolijo examen, no pudiendo encontrar causas locales, ni compresivas, ni vasales (flebitis), ni cardíacas, ni renales, ni intestinales, y solamente por haber encontrado a la palpación y a la percusión algo, pero muy poco, aumentada el área hepática y más marcada sobre todo el área del lóbulo izquierdo, hice primero investigar si había urobilina en las orinas, para darme cuenta si había trastornos funcionales hepáticos, pero este análisis fué negativo, y entonces mandé practicar el examen general de la sangre, que dió los siguientes resultados:

Seroreacción Wassermann	<i>positiva.</i>
Recuento de glóbulos rojos	4.610.000.
Recuento de glóbulos blancos	8.800.
Dosaje de la hemoglobina (Gowers)	70

y la fórmula leucocitaria era:

Neutrófilos polinucleares	62,45
Mononucleares gr. y med	3,20
Linfocitos	31,35
Eosinófilos	1
Formas de transición	2

Este caso nos revela, que por cuanto la presencia de la Urobilina en la orina es considerada como indicio de trastornos funcionales hepáticos, este síntoma no lo tenemos que considerar como certero, porque el análisis químico y espectroscópico repetido no nos ha indicado su presencia en las orinas de esta enferma, mientras el ligero síntoma clínico del aumento del área hepática nos ha revelado la sospecha de una enfermedad latente. No hay duda, que en este caso la función hepática tenía que ser alterada, y se me podrá inculpar de no haber recurrido a otras investigaciones, pero del examen de la sangre, fué diagnosticada la enfermedad causal por lo que se pasó en seguida a su tratamiento mediante la prescripción específica acompañada con el tratamiento de las inyecciones de *proteínas policromófilas azules*, que he propuesto y que considero de la máxima indicación para aumentar las reacciones de defensa del organismo. Al poco tiempo se pudo contralorear, que el área hepática volvió a su normalidad, que desaparecieron los edemas a los maleolos y que la señora recuperó todavía más evidente su aspecto de persona sana.

Para demostrar las insuficiencias hepáticas se recurre:

1.º Al examen químico y espectroscópico para encontrar la presencia de la Urobilina en las orinas;

2.º Si existe glicosuria alimenticia, vale decir, establecer, si la capacidad para la digestión de los amiláceos está disminuída;

3.º Se prueba cómo sucede la eliminación del azul de metileno en las orinas (este método tiene sus detractores);

4.º Se busca la presencia de la *acidosis*, según M. Labbé;

5.º Se comprueba si hay trastornos en la coagulabilidad de la sangre;

6.º Se ha tomado en consideración la reacción propuesta por Triboulet, como método, para demostrar normal la función bilio-intestinal, pero ésta no puede demostrar los comienzos de alteraciones hepáticas, mientras, como demostraron aquí los doctores Sisto y Serra esta reacción es de la mayor importancia en el diagnóstico de las enfermedades gastro-intestinales de los lactantes (2).

Pero con todos estos exámenes hay que tomar en consideración la función proteica del hígado, la función antitóxica o función de fijación con el estudio de la hemoclasia digestiva, y por último la función biliar para llegar a formarse una aproximada idea de las insuficiencias funcionales del hígado.

Como se ve, estamos todavía muy lejos de tener una reacción práctica y segura, que al momento nos pueda ser su precioso auxilio sea en los casos de operaciones de urgencia, en la indicación de la anestesia general, como cuando de improviso hay que intervenir por hernia irreductible, por apendicitis que amenaza perforación, sea cuando hay que recetar a enfermos atacados de violentas infecciones contra las cuales el normal funcionamiento del hígado es de la mayor eficiencia para hacer intervenir todas las reacciones de defensa del organismo.

Me dirijo a los químicos y fisiólogos, para que a la *célula hepática* dirijan sus investigaciones, porque es para mí la que más interviene, sea en la preparación de las sustancias proteicas que entran en la sangre a obrar para la constitución de nueva hemoglobina y aumentar los glóbulos rojos, sea interviniendo para la formación de las nuevas células orgánicas con coloridos propios que entran en circulación para fijarse en los *leucocitos* y satisfacer las apetencias de las diferentes coloraciones que ellos tienen (3).

No dudo, que tal vez en la sangre se podrá descubrir la reacción, basada, puede ser, en cambios de coloraciones, que nos pueda revelar el más mínimo cambio en la pigmentación normal de la célula hepática, cambio que nos indicaría el comienzo de las alteraciones funcionales hepáticas de la manera más práctica, simple y segura.

DAVID ZANALDA
Médico

BIBLIOGRAFÍA

(1) JEAN PERET, *Diagnostic de l'insuffisance hépatique par les Procédés de Laboratoire* (Clinique et Laboratoire, n° 10, 1922).

(2) DR. GENARO SISTO Y DR. E. SERRA, *Estudio de la función biliar intestinal en el pronóstico de las enfermedades de los niños de pecho*, «La Nipología», año IV, n° 4, 1918.

(3) DR. DAVID ZANALDA, *Nueva orientación en la Medicina*, «Revista de Ciencias Médicas», Junio 1923.

Del Dr. Amancio Fernandez

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL EXAMEN QUIMICO LEGAL

DE LAS

ARMAS DE FUEGO

El examen detenido de las armas de fuego, con las que se han efectuado disparos (revólveres en este caso), revela por la observación macroscópica, restos de adherencias de aspecto pastoso, cuando son recientes, de color más o menos pardo y a la observación con una lente y al microscopio, partículas de color plumizo ya sea en el tambor o en el caño del arma (ánima); esta última observación nos llevó a determinar si las partículas de color plumizo correspondían al plomo de la bala por efecto del roce de ésta contra las paredes del caño (ánima) del arma de fuego.

Con tal objeto se procedió a la investigación del plomo metálico.

En vista de haber obtenido resultado positivo, se trató de efectuar una marcha sistemática analítica que involucrara la investigación de los productos de deflagración de la pólvora y la investigación del plomo metálico.

Con ese fin se dividió el trabajo en la siguiente forma:

- 1.º Investigación de los productos de deflagración de pólvora común a base de C_7NO_3K y S.
- 2.º Investigación del plomo metálico.

MATERIAL DE INVESTIGACIÓN.

Se preparó un revólver perfectamente limpio y se cargó con balas de plomo de pólvora común a base de C_7NO_3K y S y se efectuó un disparo.

EXAMEN MICROSCÓPICO.

Examinado el tambor del revólver, en el agujero correspondiente a la bala disparada y el caño del mismo, reveló una substancia de color plumizo y otra de aspecto pastoso de color pardo obscuro.

MÉTODO DE EXTRACCIÓN DE LAS ADHERENCIAS DEL CAÑO DEL REVÓLVER.

Las partículas del caño del revólver se extrajeron con ayuda de un escobillón de acero perfectamente limpio, procediendo a un raspaje interno del caño (ánima) por el cual se había efectuado el disparo, recogiendo el producto en un vidrio de reloj.

OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA DEL PRODUCTO EXTRAÍDO.

Observado el producto al microscopio (300 diámetros) se notaron partículas de aspecto metálico, las cuales presionadas con la hoja de un cortaplumas cedieron fácilmente al corte presentando aspecto brillante observando esto último con luz incidente sobre el objeto y también se vieron partículas de color pardo obscuro, de aspecto grasoso, diseminadas irregularmente en el campo microscópico.

ANÁLISIS QUÍMICO.

Investigación de los productos de deflagración de la pólvora a base de C, NO₃K y S y de rastros de Pb. — El producto extraído del revólver se trató con agua destilada obteniéndose una disolución parcial.

Sobre estos productos se procedió a la siguiente marcha analítica:

Productos insolubles . .	{	Investigación de carbón.
		» » plomo.
	{	» » nitratos.
Productos solubles . . .	{	» » sales de potasio.
		» » sulfuros.
	{	» » sulfatos.

PRODUCTOS INSOLUBLES.

La parte insoluble se trató con NO_3H diluido y se llevó a sequedad en B.M.; se repitió esta operación dos veces más; el residuo se trató con H_2O , se obtuvo un residuo (a) y un líquido (b). Se filtró y en el líquido filtrado (b)—se pasó una corriente de H_2S .

Se obtuvo un precipitado negro. Dicho precipitado se lavó con $(\text{H}_2\text{O} \div \text{H}_2\text{S})$ y después se trató con NO_3H diluido en H_2O 1/1; el precipitado se disolvió; el líquido se llevó a sequedad, se tomó con agua y sobre él se efectuaron las reacciones correspondientes a las sales de plomo (KI y Crb_4K_2) dando resultado positivo.

El residuo @ se dividió en dos porciones. Una pequeña parte de producto calentado con óxido de cobre en un tubo de vidrio infusible cerrado a la lámpara en una de sus extremidades y estirada la otra a manera de tubo de desprendimiento; el anhídrido carbónico producido por la combustión, enturbió el agua de barita contenida en un tubo de ensayo.

La otra porción tratada por los ácidos minerales, con los álcalis, permaneció inalterada. Reacciones ambas que corresponden al carbón.

PRODUCTOS SOLUBLES.

Nitratos. — Una parte del líquido se vertió sobre una disolución de difenilamina en ácido sulfúrico concentrado, la presencia de nitratos se revela por la aparición de la coloración azul característica. Reacción que dió negativa en nuestro ensayo.

Sales de potasio. — Una parte del líquido se examinó al espectroscópico observándose las rayas correspondientes a este cuerpo.

Sulfuros. — Una parte del líquido se trató con nitroprusiato de sodio obteniéndose color violeta azul. Otra parte del líquido se sometió de la reacción de Fischer (formación de azul de metileno) dando reacción positiva.

Sulfatos. — Una parte del líquido se trató con HCl, se hizo hervir y al producto se le agregó Ba Cl₂, se obtuvo un precipitado blanco de sulfato de bario.

Como se ve el método de investigación de plomo en el caño del arma, nos permite determinar si con la misma se han efectuado disparos (como ya hemos tenido ocasión de determinar en un caso químico legal de atentado a la autoridad por disparos con armas de fuego) poniéndonos a salvo de toda duda por cuanto los materiales utilizados en la fabricación de las armas no entra el plomo como componente normal.

CONCLUSIONES.

De las experiencias practicadas se desprenden: 1° que la presencia de los productos de la deflagración de la pólvora común a la base de C, NO₃K y S, en las armas de fuego queda determinada por la presencia de C, sulfatos, sulfuros y sales de potasio; 2° que la presencia de rastros de plomo en el caño del arma de fuego, permite determinar si con la misma se han efectuado disparos.

A continuación resumimos en un cuadro sinóptico la marcha general del análisis a efectuarse en esta clase de investigación químico-legal.

AMANCIO FERNÁNDEZ
Químico

Cuadro sinóptico de la marcha analítica a seguir en el examen de las armas de fuego.

Extracción de las adher. y particu- las metálicas del arma examinada	Examen físico del producto extraído . .	Observ. macrosc.		Observación de las partículas metáli- cas	Aspecto.	
		Observ. macrosc.	Caracteres de las adherencias . . .		Color, etc.	
Producto extraído	Examen quim.	Observ. microsc.	Aspecto brillante al corte.			
		cas.	Investigación de Pb . .			
		Parte insol.	<div>Tratamiento con NO₂ H diluido 8 ve- ces, llevar a sequedad en B. M., di- solver en agua y filtrar, líquido (a) y residuo (b). Líquido (a), tratar con H₂ S, lavar el pp. con (H₂ O + H₂ S) y disolver el sulfuro con NO₂ H di- luido en H₂ O ¹/₄; llevar a sequedad en B. M., disolver en agua. Líq. (c).</div> <div>Líquido (c) { + KI col. amar. + KCrO₄ col. am.</div>			
			Investigación de Carbon (residuo b)	Una pequeña porción de producto calentado con óxido de cobre en un tubo de vidrio infusible con tabito de desprendimiento entur- bia el agua de barita. Otra porción tratada con los ácidos, y álca- lis cáusticos permanece inalterada.		
			Parte sol.	Nitratos { Difenilamina en sol. sulfúrica concentrada, col. azul.		
				Sales de potasio { Observación espectroscópica.		
				Sulfuros { Reacción del nitroprusiato en sol. alcalina, col. violeta azul. Reacción de Fischer del azul de metileno.		
				Sulfatos { Con Ba Cl ₂ en sol. clorhídrica, ppdo. blanco.		

De Rogelio A. Trelles y Alberto J. Zanetta

DETERMINACIÓN DEL ARSÉNICO

por el método Marsh en aguas y tierras

La reseña completa sobre el método de Marsh y las diversas modificaciones propuestas por diversos autores nos ocuparía demasiado tiempo. No hemos de pasar revista sino a las principales modificaciones que ha sufrido desde que James Marsh (1) su inventor, y la comisión que, formada por los sabios Thenard, Boussingault, Dumas y Regnault, fijara por encargo de la Academia de Ciencias de París (2) las condiciones del aparato, precauciones, etc. Una historia del método ha sido descripta por Gabriel Bertrand (3).

Gautier (4) señala en el año 1866 el método de Marsh como uno de los más seguros, más tarde lo modifica (5), pero esta modificación no permitía apreciar más que el 50 por ciento del arsénico, según se desprende de los trabajos de Tarugi (6).

Cuando se trata de investigar pequeñas cantidades de arsénico, es imprescindible seguir una técnica exacta y precisa, como la señala Gautier (7) y (8) en sus trabajos posteriores.

La primera regla es no colocar en el aparato sino líquidos completamente incoloros y exentos de sustancias nitrosas, sulfuradas o sulfonadas. Otra precaución importante, sobre todo cuando se investiga vestigios de arsénico, consiste en no dejar penetrar sales de cobre; se forma, según Gautier, en presencia de zinc, con una parte del arsénico un arseniuro de cobre que no se transforma bien en hidrógeno arseniado. La tercera condición importante, y sobre la cual ha llamado la atención Bertrand, es que los gases que salgan del aparato de Marsh estén completamente secos y privados de oxígeno, pues si son húmedos el anillo de arsénico es confuso, granuloso y algunas veces poco visible. Para secar los gases, Bertrand los hace pasar por una capa de algodón secado previamente a 120°.

Influencia de los metales en el desprendimiento del hidrógeno arseniado. — Es este uno de los puntos que más ha sido discutido; la influencia de los diversos metales agregados al zinc para acelerar el ataque por el ácido. Ch. Parsons y N. A. Stewart han estudiado la influencia de las sales de hierro; su trabajo es concluyente, las sales de hierro retienen el arsénico, evitan este fenómeno agregando cloruro estañoso (9).

J. Chapman y B. Law (10), partiendo del hecho que la adición de distintos metales al zinc, introducido en el Marsh, pueden impedir parcialmente el desprendimiento del hidrógeno arseniado, estudiaron la influencia de los diversos metales. De sus investigaciones se deduce que la retención del arsénico es nula para el plomo, cadmio y estaño. Los metales que han estudiado son, en el orden siguiente, cada vez mayores retenedores de arsénico: mercurio, plomo cadmio, estaño, bismuto, oro, plata, cobre, nickel y platino. Demuestran que la cantidad de arsénico es tanto más pequeña cuanto más grande es la diferencia de potencial entre el hidrógeno y el metal activador.

Lockerman (11), recubre el zinc con una tenue capa de cobre. La retención del arsénico, en esta forma, es nula. Esto está en contra de la hipótesis de Gautier sobre la retención del arsénico por el cobre.

W. D. Harekins (12), ha hecho las siguientes observaciones: la adición de sales de estaño, cadmio, plomo o bismuto, en el aparato generador de Marsh, hace al zinc más activo, sin disminuir, como en el caso del platino o del hierro, su poder reductor.

Como veremos a continuación al investigar arsénico en las aguas, si se sigue la técnica corriente, no se introduce ningún metal que retenga el arsénico; como se sabe, el agua se evapora a sequedad, se trata por ácido sulfo-nítrico y una vez eliminado totalmente el nítrico, introdúcese en el Marsh. Activando el zinc con una gota de cloruro de platino o sulfato de cobre al 1 % no hemos tenido diferencias apreciables en la valoración de arsénico en aguas que contenían de uno a dos y medios miligramos de dicho metaloide, por litro. Los mismos resultados ha obtenido, como puede verse en sus trabajos, Zolta de Vamossy (13).

La cuestión cambia de aspecto en las aguas cloruradas y en las excesivamente mineralizadas. En éstas es necesario pro-

vocar un coágulo de hidrato de hierro, siguiendo la técnica de Gautier, e introducir este coágulo, una vez disuelto, en el Marsh. Como se verá, la influencia del hierro es entonces grandísima, siendo necesario el agregado del cloruro estañoso según se desprende de las experiencias efectuadas. Para evitar en parte este inconveniente mejor es provocar el coágulo con sales de aluminio.

La influencia del platino, del cobre, etc., se nota cuando se investigan centésimos de milígramo de arsénico y en estos casos resulta más conveniente proceder por el método Gutzeit. Para investigar pequenísimas cantidades de arsénico con el Marsh, se hace necesario el uso de tubos calibrados, comparando las manchas obtenidas, con manchas tipos; esto no es exacto, pues, para una misma cantidad de arsénico, el espesor del anillo es variable por cuanto influye el enfriamiento, velocidad del desprendimiento, etc.

En las tierras la influencia del hierro y del aluminio es grandísima. Si no se agregara cloruro estañoso, aquel elemento no se revelaría. Para las tierras también aconsejamos el método de Gutzeit, dado que el porcentaje de arsénico que en ellas se halla, es del orden de los diezmiligramos para 100 gramos de sustancia.

Hemos estudiado la influencia del hierro en la retención del arsénico siguiendo el trabajo de Greaves (14). Los datos que a continuación van en el cuadro que sigue, resumen las experiencias que he efectuado:

Hierro introducido	Arsénico presente	Arsénico hallado
—	gr. 0.001	gr. 0.00096
gr. 0.001	» 0.001	» 0.00070
» 0.005	» 0.001	» 0.00062
» 0.010	» 0.001	» 0.00066
» 0.050	» 0.001	» 0.00065
» 0.100	» 0.001	» 0.00065
» 0.500	» 0.001	» 0.00028
» 1.000	» 0.001	» 0.00028

Como se ve, la cantidad de arsénico obtenida disminuye a medida que se aumenta la cantidad de hierro introducido.

En las mismas experiencias, pero con añadido de cloruro estañoso, se obtuvo estos resultados:

Hierro introducido	Cloruro estañoso	Arsénico: presente	hallado
gr. 0.001	gr. 0.005	gr. 0.001	gr. 0.00075
» 0.001	» 0.200	» 0.001	» 0.00101
» 0.005	» 1.000	» 0.001	» 0.00098
» 0.050	» 1.000	» 0.001	» 0.00096
» 0.500	» 1.000	» 0.001	» 0.00098
» 1.000	» 1.000	» 0.001	» 0.00050
» 1.000	» 1.500	» 0.001	» 0.00098

La retención de un milígramo de hierro es anulada por la presencia de 200 miligramos de cloruro estañoso, y cada medio gramo de hierro es anulado por un gramo de cloruro estañoso.

Por lo que respecta a la determinación del arsénico en las tierras, el método de Marsh sólo es exacto cuando se investiga en terrenos muy ricos en arsénico.

No obstante, para comprobar la técnica aconsejada por Graeve, a cinco gramos de loess agregamos un milígramo de arsénico y efectuamos las determinaciones que se detallan a continuación, previo ataque con ácido nítrico y sulfúrico:

	Cloruro estañoso	Arsénico: presente	hallado
1) Tierra (5 gr.)	gr. 0.000	gr. 0.001	gr. 0.0007
2) Tierra » »	» 1.500	» 0.001	» 0.0009
3) Tierra » »	» 2.000	» 0.001	» 0.0009

Se puede también, de acuerdo con Mai (15), una vez efectuado el ataque sulfo-nítrico, etc., precipitar el hierro y aluminio con amoníaco y el coágulo que encierra todo el arsénico introducirlo en el Marsh. He aquí las experiencias anteriores repetidas de acuerdo con esta pequeña modificación:

	Cloruro estañoso	Arsénico: presente	hallado
1) Tierra (5 gr.)	gr. 0.000	gr. 0.001	gr. 0.0006
2) Tierra » »	» 1.500	» 0.001	» 0.0008
3) Tierra » »	» 2.000	» 0.001	» 0.0009

La investigación de arsénico en las tierras, como se verá en el capítulo siguiente, la hemos efectuado por el método de Gutzeit, dado que, sólo tenían pequenísimas cantidades, salvo aquellas que por estar en contacto con aguas arsenicales (próximas a pozos o loess de profundidades cercanas a napas), contienen cantidades apreciables.

Arsénico en aguas. — Gautier da un nuevo método para la investigación del arsénico. « Este método — dice — se halla fundado como principio en la observación bien conocida que, cuando el arsénico existe, aún en cantidades débiles, junto al hierro, en una agua potable o mineral, al oxidarse y precipitarse éste arrastra consigo todo o parte del arsénico ».

Las observaciones de Gautier demuestran que esta aptitud del hierro es absoluta y que el arsénico es arrastrado en las condiciones experimentales en que se ha colocado el autor.

Las ventajas del método son muchas; permite investigar arsénico en sustancias riquísimas en cloruros solubles como las del mar; en aguas minerales cloruradas, etc. La técnica consiste en provocar la formación de un coágulo de hidrato de hierro, para lo cual se adiciona al agua sulfato de hierro (férrico) y luego amoníaco. El coágulo así obtenido se filtra, disolviéndolo una vez lavado, con una mezela nitro-sulfúrica y siguiendo la marcha de práctica antes de su introducción en el aparato generador de hidrógeno.

Preparación del sulfato férrico exento de arsénico, según Gautier. — Cien gramos de sulfato ferroso comercial se disuelven en 500 cc. de agua y adicionados de 25 cc. de ácido sulfúrico se tratan con hidrógeno sulfurado, filtrase el precipitado, se oxida el líquido con 25 cc. de ácido nítrico exento de arsénico y se precipita hierro con amoníaco puro. Una vez lavado el precipitado se le disuelve en ácido sulfúrico puro y diluido; este sulfato ferroso contiene aún vestigios de arsénico (mgrs. 0.002 a 0.003 por cada 3 gramos de óxido de hierro); se elimina totalmente éste haciéndolo digerir por dos días con granallas de zinc puro y llevándolo a ebullición. Disuelto en ácido nítrico y sulfúrico se precipita el hidrato férrico con un ligero exceso de amoníaco, éste redissuelve el hidrato de zinc. Una vez lavado se le agrega ácido sulfúrico y

se diluye haciendo una solución que contenga 30 gramos de óxido de hierro por mil.

Quiere decirse entonces que al investigar arsénico formando un coágulo con hidrato de hierro siguiendo la técnica de Gautier; será necesario agregar cloruro estañoso, pues como se verá por las experiencias anteriormente expuestas el hierro retiene enormemente al arsénico, Gautier en su trabajo no aconseja la adición de cloruro estañoso, quiere decirse que los datos por él obtenidos son bajos.

Lockerman (17), teniendo en cuenta esta retención, aconseja formar el coágulo con hidrato de aluminio, pero éste impide también el desprendimiento total del arsénico.

Hemos seguido la técnica de Gautier en las aguas muy cloruradas o mineralizadas; por lo que respecta a las sales de sodio, dado que las aguas estudiadas son muy ricas en dichas sales, el sulfato de sodio introducido en el aparato generador del hidrógeno solamente retarda el desprendimiento, no impidiendo que a las tres o cuatro horas el arsénico se haya transformado íntegramente en hidrógeno arseniado.

En aguas poco arsenicales es conveniente para evitar el trabajo de la evaporación de varios litros; formar coágulos parciales de hidrato férrico sobre un litro de agua, recogiendo y disolviendo el coágulo o los coágulos obtenidos.

El aparato de Marsh ha sufrido, como se sabe, grandes modificaciones; lo más moderno y recomendado por la mayoría de los autores, son el desprendimiento electrolítico del hidrógeno y el calentamiento eléctrico; pueden verse los dispositivos de Thompson (18) y (19)

El mismo autor (20), ha efectuado experiencias a la cual se verifica la disociación del hidrógeno arseniado, y contra la hipótesis de Mendelejeff que suponía 200°, ha encontrado que corresponde a una temperatura de 393° C.

Al efectuar las determinaciones de arsénico se observa, que unas veces el anillo es de color marrón, otras de color negro. Calentando el anillo marrón se vuelve negro; esta diferencia es debida a que el primero es cristalino y el segundo es amorfo.

Por lo que respecta a la forma de secar los gases, nos ha dado muy buenos resultados el algodón, tal como lo aconseja Bertrand. Puede también emplearse cloruro de calcio, siempre que reúna ciertas condiciones como indica Bishof (21).

Sería tarea larguísima el indicar aquí toda la serie de aparatos y demás dispositivos que se han aconsejado para la determinación del arsénico por el método de Marsh. Para la determinación de pequeñas cantidades puede utilizarse la técnica y aparatos aconsejados por Basermann (22) y para la determinación de arsénico en aguas puede verse S. Meillere (23) y Jadin y Astruc (24), etc., etc.

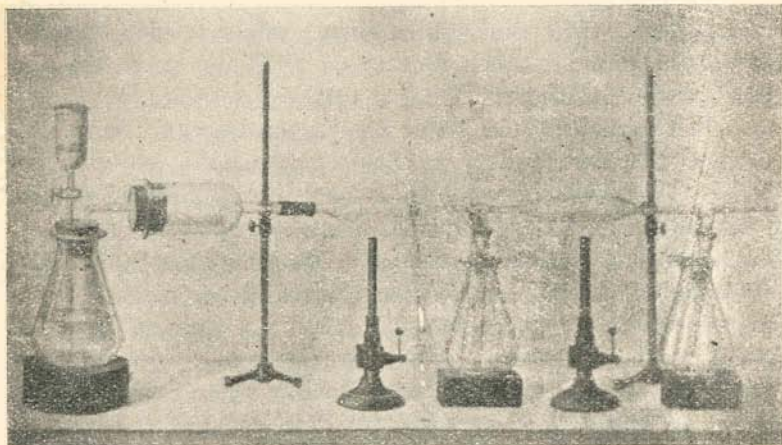


Fig. 1.

El aparato que hemos empleado, cuya fotografía acompañamos, tiene la ventaja de ser sencillo y de fácil construcción en cualquier laboratorio. Los resultados con él obtenidos son muy exactos para cantidades mayores de gr. 0.001 de arsénico. Es condición indispensable que el desprendimiento del hidrógeno arseniado no sea muy rápido, pues, como se sabe, la disociación de éste, está en relación directa con la cantidad de hidrógeno presente. Funcionando bien el aparato no deben depositarse, ni vestigios de arsénico, en el segundo estrangulamiento del tubo infusible.

Sabiéndose que el aparato para comenzar la operación no debe tener oxígeno, hemos eliminado este con una corriente de CO_2 (ventajoso por su brevedad) o bien con hidrógeno, dejando funcionar el aparato en frío, durante varios minutos.

Control del aparato. — Debiendo valorar las cantidades de arsénico que quedan sin desprender en el aparato productor del hidrógeno arseniado, y no siendo el método de Marsh aconsejable para la determinación de tan pequeñas cantidades de dicho metaloide, hemos recurrido al método de Gutziet, operando para ello en la forma siguiente: El líquido que queda en el generador, después de cuatro o cinco horas de funcionamiento, es decir, hasta que no dé más desprendimiento de hidrógeno arseniado, se lleva a un volumen dado, del que se toma una parte alicuota y se determina colorimétricamente el arsénico retenido. En esta forma ha sido estudiada la influencia del hierro y del cloruro estañoso en la determinación de arsénico, cuyo estudio está resumido en los cuatro anteriormente citados.

Determinación del arsénico en vegetales, vísceras, sangre y orinas. — Para la determinación del arsénico, en estos casos, es indispensable, como operación precia destruir la materia orgánica, la que se hace tratando la sustancia a analizar, en una cápsula de porcelana o en un baloncito Kjeldahl (para sangre y orinas) con HNO_3 y un poco de H_2SO_4 al principio, y luego con más NHO_3 puro, calentando hasta que queda un carbón poroso el que, al ser tratado por agua cede todo el arsénico al estado de ácido arsénico. De esta solución ácida se precipita, mediante H^2S , como As_2S_3 , luego se le oxida nuevamente con HNO_3 , siendo eliminado este último con H^2SO_4 y temperatura hasta densos vapores sulfúricos.

J. Magnin (25) trata la sustancia con una cierta cantidad de bromo, en un balón de largo cuello, que se calienta a bañomaría. En estas condiciones el bromo actúa a semejanza del cloro, destruyendo la materia orgánica. Para mayor precaución se puede adaptar al balón un refrigerante ascendente o un tubo de desprendimiento cuya extremidad debe estar sumergida en agua.

A. Gautier (26) propuso otro método más; la sustancia animal o vegetal llevada a una estufa se calienta hasta unos 300° donde se hincha y luego pulveriza en un mortero de porcelana, aquí se le añade 2-3 % de su peso de cal viva apagándola con un poco de agua y pasando el todo, previa remoción, a una cápsula de fondo y bordes planos. Esta se introduce en una

mufa calentándola hasta que el fondo del horno adquiriera el rojo naciente. La sustancia que en un comienzo, se hincha un poco, quema lenta y fácilmente. Parteindo de 100 gramos al cabo de dos horas se obtiene unas cenizas blancas o blanco grisáceas.

Las cenizas enfriadas y recogidas con agua sulfúrica, después de ebullición se filtra; el líquido concentrado hasta vapores blancos está listo para el análisis.

BIBLIOGRAFÍA.

- (1) «Journ. de Pharm. et Chim., 1837, t. XXIII, pág. 553-557.
- (2) «C. R. A. S., 1841, t. XII, pág. 1076 y 1109.
- (3) BERTRAND G., «Ann. de Chim., 1903, t. XXIX, pág. 242-275.
- (4) A. GAUTIER, «Ann. de Chim.», Vª serie, t. VIII, pág. 384.
- (5) A. GAUTIER, «C. R.», t. CXXIX, pág. 936.
- (6) TARUGI, «Gazz. Chim. Ital.», t. XXXII (II), pág. 340.
- (7) A. GAUTIER, «Bull.», 1902, t. XXVII, pág. 1080-1084.
- (8) A. GAUTIER, «Bull.», 1903 (III), t. XXIX, pág. 640.
- (9) PARSONS Á STEWART, «Chem. Centr.», 1902, t. II, pág. 1390.
- (10) C. CHAPMAN y B. LAW, «Zeit. f. angew.», 1904, t. XXX.
- (11) LOCKERMANN, «Zeitschr. f. angew. Chem.», 1905, t. XVIII, pág. 416.
- (12) HARKINS, «Amer. Chem. Soci.», 1910, t. XXXI, pág. 519-530.
- (13) VAMOSSY, «Bull.», 1906, t. I, pág. 21.
- (14) J. F. GREAVES, «Eigt Intern. Congr. of Applied Chem.», 1912, vol. 15.
- (15) MAI, «Pharm. Centr. N° 50, pág. 169.
- (16) A. GAUTIER, «Bull.», 1903 (III), t. XXIX, pág. 859-833.
- (17) LOCKERMAN, «Zeit. f. angew.», t. XXIX, pág. 1762.
- (18) THOMPSON, «Chem. News», 1903, t. LXXXVIII, pág. 228.
- (19) THOMPSON, «Chem. News», 1905, t. XCIV.
- (20) THOMPSON, «Chem. News», 1903, t. LXXXVIII, pág. 228.
- (21) BISHOP, «Journ. Amer. Chem. Soc.», 1906, XXVIII, pág. 182.
- (22) R. BAS RMANN, «Zeit. f. angew.», 1909, N° XXXVII, pág. 1804.
- (23) S. MEILLERE, «Ann. de Chim. Analyt.», 1903, pág. 237.
- (24) JADIN y ASTRUC, «An. Chem. News, 1902, pág. 370.
- (25) J. MAGNIN, «J. Pharm. Chim.», 1911, t. II, pág. 302.
- (26) A. GAUTIER, «Enc. di Chim. (Supp.)», 1917, pág. 356.

Rogelio A. Trelles y Alberto J. Zanetta

Laboratorios de las Obras Sanitarias de la Nación

Junio de 1923.

Del Dr. Juan B. Demichelis

ANALISIS MICROBIOLOGICO

de tierras y de agua por siembras en placas de gelatina

Caracterización de especies

En el deseo de facilitar una caracterización de las especies de microbios que pueden encontrarse en los análisis de tierras y de aguas por el corriente procedimiento de siembras en placas de gelatina hemos trazado a título de ensayo la siguiente clave, utilizando en particular para las especies menos conocidas, las descripciones que traen las obras de Macé y Lehmann y de Neumann. Desde luego la clave es incompleta (1) pero están incluidas las especies que se han encontrado con más frecuencia.

La dificultad de establecer una marcha sistemática para la caracterización de especies microbianas es sin duda grande. Es quizás innecesario recordar que los caracteres botánicos y químicos de las especies, pueden variar con la composición del medio de cultivo (reacción y valor nutritivo para la especie considerada) y con la temperatura a que se hace el cultivo. Más aún, dificultan la caracterización, la presencia de formas de transición entre las especies bien conocidas. Es conveniente, pues, en cada caso, verificar la fijeza de los principales caracteres distintivos, haciendo una serie de cultivos sucesivos de la especie aislada que se quiere caracterizar.

Antes de exponer la clave daremos algunas indicaciones breves:

Cultivos en placas de gelatina (caldo con 1,5 % de peptona y 12 % de gelatina extra). Cultivos a 20 - 22°. Se observarán las colonias a simple vista y luego con aumento de unos 40 diá-

(1) Como clave más general puede verse la que trae la obra de LE BLAYE y GUGGENHEIM: *Manuel pratique de diagnostic bactériologique*.

metros; se anotará la edad, el tamaño, color, aspecto, presencia de gelatina licuada, etc. Los caracteres señalados en la clave se refieren a colonias de 5 ó 6 días de edad. La forma y color se refieren, salvo especificación contraria, a las colonias superficiales. Las colonias profundas (es decir, incluídas en la gelatina) son generalmente más pequeñas, más regulares y menos características.

Cultivos en gelatina, por picadura — 20 - 22°. — Se anotará la forma de desarrollo y, si hay licuaciones, la forma de licuación.

El poder licuante (tríptico) con respecto a la gelatina es uno de los caracteres menos variables.

Cultivos en agar (caldo peptonado, con 1,5 % de agar). Cultivos a 35 - 37°. La coloración por el método de Gram se hará sobre un cultivo joven (de 24 a 48 horas).

Cultivos en caldo. (Agua de carne, con 1,5% de peptona Witte y 0,5 % de cloruro de sodio). Cultivo a 35 - 37°. Se observará si hay enturbiamiento uniforme, si hay formación de un velo superficial o de copos, etc.

Cultivos en patatas. Algunas especies presentan distinto aspecto según la clase de las patatas. El desarrollo es más abundante en patatas nuevas.

Cultivos en leche, 35 - 37°. Cuando hay coagulación puede presentarse un coágulo compacto, o bien grumos sueltos (coag. poco intensa). A veces hay fermentación de la lactosa y la leche se vuelve ácida; otras veces se produce la coagulación sin alteración de la lactosa y en este caso puede iniciarse una redisolución del coágulo (peptonización de la caseína) pocos días después de producirse la coagulación.

Observación microscópica. Se hará una coloración simple (con violeta de genciana o azul de metileno o fucsina) del microbio cultivado en gelatina, en agar y en caldo peptonado. Se hará además una observación en gota colgante empleando un cultivo en caldo, para determinar si el microbio es móvil.

Para la coloración según el método de Gram se empleará un cultivo en agar. La coloreabilidad por este método puede variar para algunas especies con la cepa y con la edad del cultivo. (Se empleará la técnica corriente dejando actuar la solución fenicada de violeta de genciana durante 1 minuto, luego la solución de Lugol también durante 1 minuto, y se quitará el exceso de colorante con alcohol absoluto).

A veces la falta de desarrollo en un medio de cultivo es sólo aparente y puede ponerse de manifiesto mediante una preparación colorada del material obtenido rozando la superficie del medio de cultivo con un ansa de platino.

Al decir «reunidos en racimos» o grupos irregulares, se entiende que la mayor parte de los microbios de la especie considerada están reunidos de esa manera, pudiendo haber además elementos aislados o en diplos o en cadenas rotas.

Las cadenas de estreptococos se obtienen mejor en los medios de cultivos líquidos.

ESPECIES QUE SE DESARROLLAN EN PLACAS DE GELATINA A 20-22°.

Clave.

- 1.—Mier. red. o liger. elipt. u ovoides (diám. mayor: hasta 2 μ)
(*cocos*) 2
- » en bast. cortos o largos (hasta 10 v. más lg. que an.)
(lg. 1 a 10 μ ; an. 0.3 a 1 μ , rara vez más), rectos o
curvos (*bacilos* y *vibriones*) 27
- » en f. de tirabuzón (lg. 3 a 50 μ , pocas v. más; núm.
de espiras 1 a 20) (*espirilos*).
- » en filam. largos ram. o no. (lg. desde 10 μ hasta cerca
de 1 mm.; an. hasta 2 u) (*cladothrix*, *streptothrix*,
mohos).
- » ovoides, de varios μ de diám. (hasta 10 μ en su mayor
diám), aisl. o en cad. (*levaduras*).
- 2.—Mier. aisl. o en diplos o tetradas o cad. (*estreptococos*) o rac.
(*estafilococos*) 3
- » en cubos (*sarcinas*) 20
- 3.—Sembrados en pl. de gel.: lic. la gel. en pocos días..... 4
- » en pl. de gel.: no lic. la gel. o solo lic. al cabo de
algunas semanas de efectuada la siembra 9
- 4.—C. blancas, blanco amarillentas o grisáceas 5
- » bien amar. o anar. 8
- » carmin. Mier. de 0.5 a 1 μ ; Gram—; móvil cuando se des.
en medios líq.; a v. pres. la f. de cortos bast.; licúa enér-
gicamente la gel.; en pat.: des. ab. rosado que luego se vuel-
ve carmín osc.; en leche: coag. en 24 h. y el coág. se redi-
suelve luego; en caldo: enturb. int. sin form. de velo; cult.

- a 37° ó más: se des. sin prod. el pigmento rojo; el pigmento es soluble en éter. — *B. Prodigiosus* (B. Prodigiosus). Ehrenberg; incluído también aquí, por presentar, a veces, formas confundibles con la de los cocos.
- » pardas; la gel. lic. se colorea de sepia y pres. en su sup. un velo sepia ose.; en pat.: des. pardo, viscoso, que se vuelve casi negro al cabo de alg. días.—*M. Fuscus*. Eisenberg.
- 5.—Reun. en rac.; Gram +; f. siempre red. 6
- » » diplos o en cad. más o menos largas 7
- 6.—Cocos peq. en rac. más o menos grandes; las c. en pl. de gel. pres. al cabo de una semana un núcleo central de donde parten en todas direcciones una serie de prolong. ram. que obs. con poco aum. recuerdan por su asp. a un coral; en ag.: des. ab. blanco lechoso; en gel. por pic.: des. blanco lechoso con prolong. superf. pero no a lo largo de la pic., la gel. se lic. lentamente; en pat.; des. escaso.—*M. Coraloides*. Zimmermann.
- Micr. de 0,6 a 1 μ ; en pl. de gel.: c. de menos de 2 mm. de diám. que obs. con poco aum. pres. una zona circular opaca rod. de una zona anular de gel. lic.; no se obs. ram.; en ag.: des. blanco grisáceo; en gel. por pic.: en pocos días cúp. de lic. con gel. turbia y sed. esp. blanco; en pat.: película muy tenue, seca; en leche: coag. a v. dando reac. ac. — *M. Pyogenes Albus* (Estafilococo blanco). Rosenbach.
- Micr. de 0,8 μ en rac. peq., a v. aisl. o en cortas cad.; las c. en pl. de gel. pres. al cabo de una semana una zona central rod. de 2 ó 3 coronas sucesivas de rayos finos y regularmente dispuestos; en pat.: des. ab. amar. parduzco; en gel. por pic.: se forma lentamente un cono de lic.; de la pic. parten una serie de prolong. horizontales.—*M. Radiatus*. Flüge.
- Micr. de 0,8 μ ; en pl. de gel.: c. blanco amarillentas, brillantes, que obs. con poco aum. pres. una zona granulosa rod. de gel. lic.; de los bordes parten a v. rayos finos que se prolongan por la gel. de la pl.; en pat.: des. crema; en gel. por pic.: en pocos días cúp. de lic. clara con sed. blanco amarillento.—*M. Cremoides*. Zimmermann.
- 7.—Micr. de 0,8 μ ; en pl. de gel.: c. peq., con un reborde blanco que pres. el asp. de conchas de ostras; en pat.: des. ab. blanquecino; en gel. por pic.: como en pl. de gel.; lic. ráp. la gel. —*M. Albus* (Streptococcus Albus). Maschek.
- Micr. de 0,8 μ , en cad. animadas a men. de un movimiento ver-

miforme lento; en pl. de gel.: c. blanco amarillentas constituídas por una zona central clara, rod. de un anillo de gel. lic., a su vez rod. de un borde blanquecino; obs. con poco aum. pres. una serie de rayos finos en el borde; en gel. por pic.: lic. ráp.; en pat.: des. esc. amar. sucio; a v. tiene la f. de bast.—*M. Vermiformis*. Maschek.

- Micr. de 0,4 a 1,2 μ , inmóviles, en diplos o tetradas; en pl. de gel.: c. irreg. blanco amarillentas; obs. con poco aum. pres. una p. central más osc. y un borde dentado; las c. prof. son red. u ovals, de bordes reg.; en gel. por pic.: cúp. de lic. con líq. turbio, amar. verdoso; en ag.: des. ab. amar. limón, brillante; en pat.: des. amar. limón o amar. verdoso, con bordes dentados; en caldo: líq. claro y sed., amarillento; en leche: coag. tardía.—*M. Luteus*. Lehmann y Neumann.

- 8.—Cocos grandes, inmóviles, reun. en diplos, a v. en cad. cortas; en pl. de gel., cuando la c. alcanza 4 a 6 mm. de diám. pres. un asp. semejante a una rueda de carruaje; (la p. central y la periférica están form. por agrupaciones de cocos, y la p. intermedia por la gel. lic.); en gel. por pic.: a las 48 h. una c. amar.; la gel. se lic. luego ráp. dando un líq. claro con esp. sed. amar.; en pat.: ab. des. amar. brillante; en leche: coag. ráp. tomando r. ác.—*M. Flavus Liquefaciens*. Flügge.

- Micr. de 0,6 a 1 μ , inmóviles generalm. en rac., a v. aisl. o en diplos; en gel. por pic.: a las 24 h. des. amarillento a lo largo de la pic. y a las 48 h. cúp. de lic. que prospera ráp. (1); la gel. lic. es muy turbia, amarillenta, con esp. anar.; en pat.: an. des. amar. oro o anar.; en ag.: des. anar.; en caldo: ent. muy int. y form. de velo; en leche: coag.; las c. en pl. de gel. pres. a los 4 ó 5 días una p. central opaca rod. de una p. anular de gel. lic. turbia; los cult. despr. hidrógeno sulfurado; los cult. viejos tienen olor de leche agriada. — *M. Pyogenes Aureus* (Estafilococo dorado). Rosenbach. (Ver además en el nº 18, *M. bicolor*.)

- 9.—C. blancas o grisáceas 10
 — » amar. 16
 — » anar. o anar. y grises (bicolores) 17
 — » rojas o rosadas 18
 10.—Micr. reun. en rac.; Gram + f. red. 11
 — » » » diplos o en cad. más o menos largas..... 12

(1) Algunas cepas licúan lentamente.

- 11.—Cocos grandes (1 a 2 μ), inmóviles; en pl. de gel.: c. de 2 a 3 mm. blancas, de asp. de porcelana; obs. con poco aum. pres. asp. punteado, opacas, bordes sinuosos; en gel. por pic.: des. blanco en f. de clavo, de asp. de porcelana; en pat.: des. esp. blanco, de brillo grasoso, en caldo: lig. ent. con sed. blanco; en leche: no coag.—*M. Candidus*. Flügge
- Cocos peq. 0,5 a 0,7 μ), inmóviles; en pl. de gel.: peq. c. color blanco de nieve.—*M. Candidus*. Cohn.
- Mier. de 0,9 μ ; en pl. de gel.: c. grises azuladas, de 3 mm. de diám., de bordes dentados, irreg.; las c. profundas, obs. con poco aum. pres. una serie de zonas concéntricas; las superficiales pres. una zona central más osc., rod. de una zona sinuosa con un ribete blanquecino brillante; en gel. por pic.: en la sup. hay des. gris azulado en el que se obs. una serie de zonas concéntricas; en pat. y en ag.: des. ténue gris amarillento.—*M. Concentricus*. Zimmermann.
- 12.—Mier. Gram + 13
- » » —; cocos de 1 μ ; en pl. de gel.: peq. c. blancas brillantes; en gel. por pic.: disco blanco, brillante en la sup. y des. blanco a lo largo de la pic.; en ag.: des. ab. blanco; en pat.: película transparente, brillante y luego des. blanco; en caldo: ent. con sed. blanco en copos.—*M. Albicans*. Tataroff.
- 13.—En pl. de gel.: c. blancas 14
- » » » « : c. grises amarillentas, circulares, de 2 a 2,5 mm. de diám., de sup. ondulada; en gel. por pic.: c. peq. gris y luego amarillenta, parecida a la cabeza de un alfiler; a lo largo de la pic.: des. casi nulo; en ag.: película tenue, grisácea, brillante; su pat.: des. casi nulo; mier. de 0,7 μ ; los cult. tienen poca vitalidad.—*M. Cinereus* (*Streptococcus Cinereus*). Zimmermann.
- 14.—Mier. que no transf. la úrea en carbonato de amonio..... 15
- Mier. que transf. la úrea en carbonato de amonio (sembrados en una solución de úrea a la que se agrega una peq. cant. de caldo, prod. la form. de carbonato de amonio, cuya proporción puede llegar hasta un 10 % en el líquido); mier. de 1 a 1,5 μ ; en pl. de gel.: c. blancas, chatas, parecidas a gotas de estearina; los cult. viejos tienen olor de engrudo.—*M. Urea*. Van Tieghem.
- 15.—En gel. y ag.: des. muy esc.
- Mier. de 0,6 a 1 μ (1), redondos o alargados, dispuestos en cad.

(1) Los cocos coloreados por el Gram parecen más grandes.

más o menos largas (2); en pl. de gel.: c. de menos de 0,5 mm. de diám., blanquecinas, con bordes lisos (a v. dentados); obs. con poco aum. pres. asp. granuloso (generalm. son transparentes); de las c. superficiales parten al cabo de alg. días, filam. largos y ondulados que se extienden por la pl. (esto se obs. mejor en cult. hechos sobre pl. de ag.); en gel. por pic.: des. muy esc.; a v. se obs. peq. y númer. nódulos a lo largo de la pic.; en ag.: c. peq. blanca grisáceas, que a v. llegan a juntarse formando una estría de bordes irregulares; en pat.: des. poco visible; en caldo: el líq. queda límpido (sobre todo si era ligeramente ácido) y a lo largo de las paredes se forman copos que luego se depos. dando un ab. sed. blanco grisáceo; el líq. se acidula rápid. por form. de ác. láctico y los mier. mueren a los pocos días; en leche: generalm. coag. al cabo de pocos días, volviéndose ác.; los cult. en los medios más usuales deben resemejarse casi diariamente si se quieren conservar; se des. mejor sobre gelosa-suero.—*M. Pyogenes* (*Streptococcus Pyogenes*) Rosenbach. 16

- En gel. y ag.: des. ab.; cocos muy peq., inmóviles; en pl. de gel.: c. prof. amar. brillantes, de bordes dentados; c. sup.: chatas, circulares, color blanco de porcelana; obs. con poco aum. pres. una zona central de asp. característico, con líneas circulares y sureos radiales, que la dividen en una serie de pequeños rombos; en ag.: des. ab. blanco.—*M. Acquatilis*. Meade Boston.
- 16.—Mier. de 1,2 a 1,3 μ , en diplos muy móvi.; cult. en medios líq. se pres. en cad. de unos 10 elementos; en pl. de gel.: c. red., de 3 mm. de diám.; en gel. por pic.: solo se des. en la sup.: disco amar. limón debajo del cual la gel. se colorea de pardo rojizo; la gel. se lic. al cabo de alg. semanas; en ag.: des. amar. con coloración parda de la gelosa; en pat.: des. amar. sucio que luego se oscurece y despr. olor de mohos; en leche: coag.—*Diplococcus Luteus*. Adametz.
- Mier. peq. en diplos o peq. rac.; en pl. de gel.: c. hasta de 10 mm. de diám., viscosas, amar. verdosas con reflejos nacarados, f. irreg., bordes sinuosos; las c. prof. son circulares; en gel.

(2) La forma de los mier. y su disposición en cad. más o menos largas varia con la cepa del mier. y con la reacción del medio cult. (en medio acidulado por ácidos no antisépticos, ej. ácido tartárico o málico, o bien por fosfatos ácidos, las cad. son más largas).

por pic.: en la sup.: película amarillenta, nacarada; no lic.—
M. Veriscolor. Flügge.

- 17.—Cocos elípt. de $1,5 \mu$ de diám. mayor, ligeram. móviles, generalm. reun. en diplos, a v. aisl. o en tetradas; en pl. de gel.: manchas anar., brillantes, circulares, de bordes netos; en ag.: des. ab. anar.; en pat.: peq. casquetes esféricos anar. osc.; en caldo: película teune anar.—*M. Aurantiacus*. Schroeter.
- Cocos red. de $1,2$ a $1,6 \mu$; inmóviles, Gram +; en pl. de gel.: c. blanco amarillentas que luego se vuelven anar., brillautes (alg. c. quecan blancas); en gel. por pic.: lic. muy lentam.; en ag.: des. grisáceo con manchas anar.; en la p. superior del cult. se obs. una serie de sectores grises y anar. alternados; a v. sólo se obtienen c. grises o anar. pero por resiembras se vuelven a obt. des. bicolors; en leche: no coag.—*M. Bicolor*. Zimmermann.
- 18.—Mier. inmóviles 19
— » móv. sobre todo en los medios de cult. líq.; cocos de 1μ , aisl. o en diplos o tetradas; Gram +; en pl. de gel.: c. muy peq. grisáceas y luego rosadas; en gel. por pic.: en la sup.: disco esp. rosa osc., y en la pic.: des. esc. blanquecino; no lic.; en ag.: des. esp. rosa osc.; en pat.: c. muy peq. rosada; en caldo: líq. ent. y sed. muy esc. rosado.—*M. Agilis*. Ali Cohen.
- 19.—Cocos ovoides, irreg., de $0,9 \mu$ de ancho, en diplos, a v. en tetradas o en rac.; en pl. de gel.: peq. c. rojas; en gel. por pic.: en la sup.: des. rojo ladrillo, algo rosado; a lo largo de la pic.: des. esc.; lic. muy tardíamente la gel., dando un líq. turbio con sed. ocre; en ag.: des. ab. rojo ladrillo algo amarillento, de bordes sinuosos y superficie arrugada; en caldo: ent. con sed. rojo ladrillo; los cult. viejos son muy viscosos.—*M. Cinnabareus*. Flügge.
- Cocos red. o irreg., de $0,6$ a 1μ ; en diplos o en rac.; en pl. de gel.: c. rojas o rosadas; en gel. por pic.: des. rojo rosado en la sup. y des. filiforme a lo largo de la pic.; empieza a lic. la gel. varias semanas después de efectuada la siembra, dando un líq. rojo; el cult. despr. olor fecaloide; en afi: des. rosa o rosa amarillento; en leche: no coag., se forma un sed. rosa o rojo amarillento; en pat.: des. rosa; en caldo: el líq. queda claro (muy raramente enturbia) y se forma un sed. rojizo.—*M. Roseus* (1). (Bumm) Flügge. *Diplococcus Roseus*.

(1) Existen varias especies muy afines.

- 20.—Sembrados en gel. por pic.: lic. la gel. en pocos días..... 21
- » » » por pic.: no lic. la gel. o sólo la lic. al cabo de alg. semanas de efectuada la siembra 23
- 21.—En pl. de gel.: c. amar.; obs. con poco aum. pres. una estructura finamente granulosa; los demás caracteres como la *S. lutea* (que no lic. la gel).—*Sarcina Flava*. Bary.
- En pl. de gel.: c. anar. 22
- » » » : c. rojas o rosadas; gruesos cocos (hasta 2 μ de diám.) en peq. paquetes; solo forman paquetes típicos en los medios líq.; en pat.: des. rojo; en ag.: des. ab. rosado en el centro y blanco en los bordes; en leche: se colorea ráp. de rojo intenso; eng el. por pic.: c. roja en la sup. y des. esc. en la pic.; en caldo: no ent., des. blanco en el fondo del líq.—*Sarcina Rosea*. Schroeter.
- 22.—Se forman paquetes típicos en los cult. sobre todos los medios; en pat.: des. ab. anar. más o menos ose.; en gel. por pic.: cúp. de lic. con sed. anar.; en ag.: des. anar. brillante; en leche: coag. y luego redisuelve el coág.; en caldo: ent., con copos en susp. y sed. ab.—*Sarcina Aurantiaca*. Flügge, Lindner.
- Sólo se forman paquetes típicos en los medios líq.; en los medios sólidos dan grandes cocos (hasta de 2 μ) aisl. o en diplos, y muy pocos cubos; en pat.: des. esc. dorado; en gel. por pic.: cúp. clara con película amarilla mate; en ag.: des. ocre amar., con pliegues; en leche: coag.—*Sarcina Aurantiaca*. Koch.
- 23.—En pl. de gel.: c. blanco-grisáceas 24
- » » » : c. amar. 25
- » » » : c. rosadas; forma paquetes típicos en los medios líq. y sólidos corrientes.—*Sarcina Carneae*. Grüber.
- 24.—Forma paquetes típicos en medios líq. y sólidos; cocos de 0,9 μ de diám.; en gel. por pic.: des. blanco grisáceo en la sup.; la gel. comienza a lic. a las 2 semanas; en ag.: des. esc. blanquecino; en caldo: copos que luego se depositan.—*Sarcina Alba*. Zimmermann.
- Micr. muy móvil; en gel. por pic.: des. esc. y tardío (comienza a los 10 días); lic. lentamente; en ag.: des. ráp. blanquecino; produce esporos que resisten una temper. de 80° durante 10'; en caldo: des. ráp. sin form. de esporos; cult. en medios adicionados de úrea, transf. a esta substancia en carbonato de amonio.—*Planosarcina Ureae*. Beijerinck.
- 25.—Forma paquetes típicos en medios líq. p sólidos; en pl. de gel.:

c. amar. azufre o amar. limón; las c. superficiales obs. con poco aum. pres. al cabo de unas 2 semanas una estructura granulosa con granos gruesos; en gel. por pic.: c. amar. brillante, en la sup.; lic. tardíamente; en ag.: des. amar. azufre; en pat.: des. ab. amar.; en leche; coag. en 48 horas; en caldo; sed. ab. sin ent.—*Sarcina Lutea*. Flügge.

- En pl. de gel.: peq. c. blancas que se vuelven amar. al cabo de 48 horas; cocos en cubos y en tetradas; transforma enérgicamente la úrea en carbonato de amonio.—*Urosarcina Hansenii*. Miquel.

JUAN B. DEMICHELIS

Químico

(Continuad)

ABREVIATURAS.

ab. = abundante
ac. = ácida
ag. = agar o golosa
aisl. = aislados
alc. = alcalina
alg. = algunos
amar. = amarillas
anar. = anaranjadas
a men. = a menudo
an. = ancho
asp. = aspecto
aum. = aumento
a v. = a veces
b. = bacilo
bast. = bastoncitos
c. = colonia
cad. = cadenas
coag. = coagulación, coágulo
cult. = cultivo, cultivado
cúp. = cúpula
des. = desarrollo
e. = estría
elipt. = elípticos
ent. = enturbiamiento
esc. = escaso
esp. = espeso
f. = forma
form. = formación

gel. = gelatina
int. = intenso
irreg. = irregulares
lic. = licua, licuación, licuada
lg. = largo
lig. = ligero, ligeramente
m. = micrococos
mier. = microbios
num. = número, numerosos
obs. = observado
p. = partes
pat. = patata
peq. = pequeños
pic. = picadura
pl. = placa
pres. = presenta
prod. = produce, producir
prolong. = prolongaciones
r. = reacción
rac. = racimos
ram. = ramificados
rap. = rápida, rápidamente
red. = redondos
reg. = regulares
reun. = reunidos
rod. = rodeado
sed. = sedimento
sup. = superficie

SECCIÓN BIBLIOGRÁFICA

Del Dr. Enrique Herrero Ducloux

BIBLIOGRAFIA QUIMICA

Tierras

El discreto y sabroso artículo con que el doctor Enrique V. Zappi inaugurara en el número anterior de esta revista, la sección de *Bibliografía Química*, explica con toda precisión el carácter y alcance de este mi trabajo y me ahorra hacer para él una introducción, que nunca podría superar en claridad a la palabra del distinguido profesor citado.

Me limitaré, pues, a decir que aquí me propongo presentar en forma ordenada y sistemática, las fichas o cédulas que en mi curso de Química Analítica Especial ofrezco a los alumnos para que puedan realizar a solas la tarea que el eminente profesor E. Picard consideraba como la verdadera labor del estudiante universitario, preparándolos para plantear, sino resolver, los problemas que el ejercicio de la profesión — en la práctica utilitaria o en la investigación desinteresada — ha de ofrecerles.

Podrían considerarse estas páginas y las que deben seguir-las, como suplementos del precioso libro que el doctor Paul Krische publicara en Stuttgart en 1919 bajo el título *Wie studiert man Chemie?*, en la colección de los *Violets Studienführer*, destinados a los estudiantes universitarios de las diferentes especialidades.

Comienzo hoy con el capítulo de tierras de cultivo o suelos arables, considerando el tema en su forma más amplia, es decir, contemplando los diferentes caminos que pueden conducirnos por el conocimiento de su composición, hasta resolver los problemas de carácter práctico o técnico que de ordinario se plantean al analizador.

Estos caminos se conocen con los nombres de análisis mecánico, físico-químico, químico, mineralógico y completo, correspondiendo a cada uno una serie de determinaciones exigidas por su definición. En efecto, debē darnos el análisis mecánico la noción clara y precisa de la textura, de la estructura de una tierra, del estado de agregación de sus elementos, considerándola como un conjunto de granos heterogéneos, cuyo diámetro nos preocupase más que su composición, por estar ligadas a aquél propiedades tan importantes como la permeabilidad para el aire y para el agua, el poder de imbibición, la capilaridad, la tenacidad y la capacidad térmica: el cuadro de resultados contendrá los datos de arena, limo y arcilla de diferentes grados de fineza, sin contar los elementos más groseros y también las propiedades físicas.

El análisis físico-químico va más lejos aún, tratando de agregar al conocimiento de la estructura del suelo los datos de reacción, humedad residual y materias volátiles a la temperatura del rojo, con una iniciación en el grupo de sustancias nutritivas por la determinación de cal asimilable procedente de carbonatos, sulfatos, fosfatos solubles y sales orgánicas, así como una introducción al estudio del nitrógeno utilizable (amoniacal, nitroso, nítrico y orgánico) con la evaluación del humus, complejo orgánico-organizado, substratum de fermentos solubles y figurados, esencia de la tierra que justifica la definición de Berthelot: la tierra es algo que vive.

Por el análisis químico podemos establecer un balance exacto de la riqueza de un suelo en elementos nutritivos para los vegetales ya los reduzcamos a los cuatro fundamentales: calcio, fósforo, nitrógeno y potasio o ya miremos hacia los más escasos y no por eso menos importantes como el manganeso y el aluminio o el infaltable silicio. Este camino nos da la riqueza actual y nos permite prever la riqueza futura, en cuanto a elementos utilizables por la planta, pues el ataque a que somete la tierra con ácido nítrico hirviente o ácido clorhídrico a la ebullición es, sin duda, más poderoso que los realizables por el sistema radicular de los vegetales.

Gracias a la aplicación de los métodos modernos petrográficos, el análisis mineralógico de los suelos es practicable hoy, dando en forma rápida las especies mineralógicas constitutivas de una tierra, sus proporciones en la mezcla y por ende, la presencia o

ausencia de un elemento químico y hasta sus cantidades probables, ilustrando además al investigador sobre el origen de la capa arable y las transformaciones que ha sufrido desde su génesis.

El criterio dominante en el análisis completo es esencialmente científico: considera el suelo como un conjunto mineral y orgánico, formando la trama de la parte mineral silicatos más o menos impuros y constituyendo la fracción orgánica todos los productos de disgregación de la materia viva que buscan en la tierra el puente para retornar elevándose hasta los tejidos vegetales y animales. La tarea del analizador no tiene aquí límites y un problema parcial puede llegar a constituir por sí sólo ocupación fructífera para un hombre, en larga vida de estudio.

Hecha así la presentación de los caminos a recorrer, ¿cuáles serían nuestras guías? Son tan numerosas, pertenecen a tan distintas lenguas y proceden de tan diferentes épocas que pretender hacer una enumeración *completa* sería irrisorio: nos contentaremos con presentar una selección útil. Y para ello clasificaremos las fuentes bibliográficas en secciones más o menos arbitrarias, pero cómodas, así:

a) Tratados de carácter general.

SCHLOESING (Th) 1888. — Contribution à l'étude de la Chimie Agricole. Paris, 25×16, 259 p. (Es el volumen X de la Encyclopédie Chimique de Fremy).

GRANDEAU (L) 1897. — Traité d'analyse des matières agricoles — Paris, I, VIII + 563; II, 614.

BERTHELOT (Marcelino) 1899. — Chimie végétale et agricole. Paris, 4 vol. 22×14.

I Fixation de l'azote libre, XVI + 510 p.

II Recherches générales sur la végétation — Action de la lumière, 441 p.

III Recherches spéciales sur la végétation, 517 p.

IV La terre végétale — Le vin et son bouquet, 528 p.

MARTELLI (Dominico) 1900. — Metodi e norme per la analisi chimica delle materie di uso agrario. Milán, 24×17, XI + 235 p. (Colaboran Sestini (F), Martelli (D), Mariani (G), Spanipani (G) y Sestini (Q)).

- WILEY (Harvey W.) 1908. — Methods of Analysis (Official and Provisional) Washington, Bull N.º 107, U. S. Dep. of Agric. Div. of Chemistry.
- GUILLIN (R) 1910. — Analyses agricoles. Paris, 443 p. (Encyclopédie agricole).
- METGE (Gustav) 1918. — Laboratoriumsbuch für Agriculturchemiker. Halle, 1 vol. XI + 230 p.

b) Tratados de carácter especial.

- GRUNER (Dr. N.) 1896. — Grundriss der Gesteins und Bodenkunde. Berlin, 24 × 18, X + 436 p.
- FRESSENIUS (R) 1897. — Analyse des terres. Paris, Traité d'analyse quantitative, II, 1133 -- 1159.
- LAGATU (H.) y SICARD (L.) 1901. — Guide pratique et élémentaire pour l'analyse des terres et son utilisation agricole. Paris, 20 × 14, IX + 303 p.
- FRÜHLING (R) 1904. — Anleitung zur Ansführung der wichtigsten Bestimmungungen bei der Bodenuntersuchung. Braunschweig 1 vol. VII + 84.
- HALL (A. D.) 1906. — Le sol en agriculture. Propriétés physiques, chimiques et biologiques Paris, 1 vol. XI + 432 p. (Traducción de A. Demolon con prefacio de G. Wery).
- HILGARD (Q. W.) 1906. — Soils, their formation, properties, composition and relations to climate and plant growth. New York 22 × 15, XXVII + 593 p.
- KEILHACK (Konrad) 1908. — Methoden der Bodenuntersuchung Stuttgart, Lehrbuch der Praktischen Geologie, 511-566.
Extracto de las obras:
F. Wähnschaffe, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung. Berlin, 1903.
A. Nowacki, Kurze Anleitung zur einfachen Bodenuntersuchung. Berlin, 1889.
- HILLEBRAND (W. F.) 1910. — The Analysis of silicate and carbonate rocks. New York, Department of the Interior, Bulletin 422, p. 184-193 y 226.
- HASSELHOFF (F.) 1910. — Boden, Berlin, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, II, 350-378.

- RAMANN (Dr. E.) 1911. — Bodenkunde. Berlin 25 × 17, XV + 619 p. + 63 fig. + 2 tablas.
- HERRERO DUCLOUX (E) 1912. — Los estudios químicos en la República Argentina (1810-1910). Buenos Aires, 1 vol. en 4.º 431 p. (Contiene toda la bibliografía argentina sobre tierras correspondiente a un siglo).
- ANDRÉ (G) 1913. — Chimie Agricole. Chimie du sol. Paris, 1 vol. in 18, XVI + 556 p.
- MARBUT (C. F.) y OTROS 1913. — Soils of United States U. S. Dep. Agr. Bur Soils 96, 791 p., 13 fig., 2 mapas.
- LYTTLETON (Lyon T), FIPPIN (Elmer O) y BUCKMANN (Harry O) 1916. — Soils their properties and management. New York, 1 vol. XXI + 764 p.
- MITSCHERLICH (Eilh Alfred) 1920. — Bodenkunde für Land-und Forstwirte. Berlin 1 vol. XII + 355 p.

c) *Revistas extrangeras y argentinas.*

Soil Science New Brunswick.

Journal of the Association of Official Agricultural Chemistry, Baltimore.

Anales de l'Institut National Agronomique, Paris.

Landwirtschaftliche Versuchsstationen. Munich.

Zeitschrift für das landwirtschaftliche, Versuchswesen in Osterreich.

Anales del Ministerio de Agricultura, Buenos Aires.

Boletín del Ministerio de Agricultura, Buenos Aires.

Anales de la Sociedad Rural Argentina, Buenos Aires.

Revista de la Facultad de Agronomía, La Plata.

Boletines de la Universidad Nacional, Buenos Aires.

d) *Trabajos relacionados con el análisis físico químico.*

- WHITNEY (Milton) and MEANS (Thos H) 1897. — An electrical method of determining the soluble salt content of soils. Washington 24 × 16,30 p. (Bull. 8).
- BRIGGS (Lyman J.) 1899. — Electrical instruments for determining the moisture, temperature and sol. salt content of soils. Washington, 23 × 14, 35 p. (Bull. 15).

- GAROLA (C. V.) 1913. — Contributions a l'etude physique des sols. Chartres, 23 X 14, 190 p.
- SCHREINER (O) Y FAILYER (G. H.) 1916. — Colorimetrie, turbidity and titration methods used in soil investigations. Washington U. S. Dep. Agr. Bur. Soils. Bul. 31 60 p.
- PETIT (A) 1912. — Les propriétés physique du Sol. Paris, 1 vol. in 16, 100 p.
- BRUGUÉS Y ESCUDER (Casimiro) 1917. — Algunas consideraciones sobre las propiedades físicas de las tierras de labor. Barcelona, Memorias de la Real Academia, XIII, N.º 15.
- SMITH (Alfred.) 1917. — Relation of the mechanical analysis to the moisture equivalent of soils. New Brunswick Soc Science, IV, 471-476
- HARRIS (I. E.) 1917. — Adsorption par les sols (Chemistry XXI, 454 473). Paris, B. S. Ch. F XXII, 722.
- EHRENBERG (Paul) 1918. — Die Bodenkolloide. Dresden. 1 vol. VIII + 717 p.
- LEANCINI (G) Y MASONI (G) 1920. — Estudio de la coagulación en los suelos [(Bull. Agr. Ind. IX, 128 p. (1918)] Madrid, A. S. F. y Q. XVIII, 2 p.
- MOORE (C), FRY (W) Y MIDDLETON (H) 1921. — Methodes pour doser la matiere colloïdale dans les sols (I. Ind. and Engl. Chemistry XIII, 527-530). Paris B, S. Ch., XXXII, 188.
- VON SEELHORST (C), GEILMANN (W) y HUBENTHAL (M) 1921. — Influence des engrais et de la végétation sur la courbe de sedimentation des melanges eau — sol (Journ f. Landw. LXIX, 5-32). Paris B. S. Ch. F, XXX, 1431.
- RUSELL (C. J.) 1921. — Adsorción y coagulación en suelos. Paris. Les progrès de la chimie en 1919, 206.
- RUSELL (C J.) 1921. — La solution qui mouille le sol. Paris, les progrès de la chimie en 1919, 203-205.
- [.] 1921. — Influence de la coloration du sol sur la végétation. Paris, La Nature N.º 2476.
- BOUYOUCOS (G. B.) 1921. — L'humidité du sol. Paris, La Nature N.º 2476.
- STOQUER (M.) 1921. — Influence de la temperature sur les propriétés absorbants des Sols. C. R., CLXXIII, 731.
- GREAVES (J) Y HIRST (C) 1922. — La solution du sol (I. Ind. and Eng. Chem. XIV, 224). Paris, B. S. Ch. F. XXXII, 1147.

DEMOLOU (A.) 1921. — Sur le pouvoir sulfoxydant des sols. Paris, C. R., CLXXIII, 1408.

e) Trabajos relacionados con el análisis químico.

MARTIN Y WIRBEL 1919. — Reacciones químicas en las tierras de cultivo (Anu. chim. Analyt. I, 246). Madrid, A. S. F. y Q. XVII, 237-240.

F. CORNU 1906. — Ensayo sobre la reacción ácida o alcalina de los minerales. Segunda publicación. Min. Petr. Mitt. Wien XXV, 482-510.

BOUYOUCOS (George J.) 1916. — The freezing point methods as a new means of determining the nature of acidity and lime requirement of soils. Michigan technical bull N.º 27 of Agricultural College.

IMOGE (E) 1917. — La cause et la nature de l'acidité du sol considérées au point de vue colloïdale et d'adsorption (Chemistry, XX, 457-484). Paris, B. S. Ch. F. XXII 160.

CHRISTENSEN (Harold R) 1917. — Experiments in methods for determining the reaction of soils. New Brunswick Soil Science IV, 115-178.

[.] 1917. — Alkali soil and soil solutions. Londres, Nature, c, N.º 2511, 292 (Extracto de un estudio del Dr. Breazeale en Journal of Agricultural Research).

RICE (F. E.) 1917. — Etudes sur les sols (Chemistry. XX, 214-217). Paris, B. S. Ch. F., XXII 60.

GILLESPIE (L. J.) Y (WISE L. E.) 1918. — L'action des sels neutres sur l'humus et autres expériences sur l'acidité du sol Am. Chem. Soc. XL, 796-813). Paris, B. S. Ch. F. XXIV, 511.

HARRIS (Franklin Stewart) 1920. — Soil alkali. Its origin, nature and treatment. Londres, 1 vol. in 8.º 258 p.

CARR (R. H.) 1921; — Mesure de la toxicité de l'acidité et de la basicité du sol. (I. Ind and Eng, Chemistry XIII, 931). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 959.

LEMMERMANN (O.) Y FRESSENIUS (L.) 1921. — Quelques remarques sur la détermination de l'acidité des sols au moyen de la méthode à l'iode (Journ. f. Landw. LXIX, 97-104). Paris B. S. Ch. F. XXXII, 191.

- NOLTE (O.) 1921. — Action des solutions salines sur le spl. (Landw. Vers. Stat. XCVIII, 191-154). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 189-190.
- RABATÉ (M.) 1922. — Reaction des terres. Paris, La Nature, N.º 2511.
- HUDIG (J.) y HETTERSCHY (C. W. G.) 1922. — Le méthode Comber, réaction permettant de déterminer le degré d'acidité du sol (Chem. Weekbl., XIX, 366). Paris, B. S. Ch. F., XXXII 2197.
- [.] 1905. — L'humus et les végétaux. Paris, R. G. S. XVI, N.º 4 y 5.
- MAZE (P.) 1905. — L'humus et les végétaux. Paris, Revue Générale de Sciences, XVI, N.º 4 y 5. (L'humus et l'alimentation carbonée de la cellule végétale).
- EULER (H.) 1908. — Humus. Brunswick, Pflanzenchemie, I, 73 y siguientes.
- BERTHELOT (M.) y JUNGFLEISCH 1908. — Humus. Paris, Chimie Organique, I, 689-691.
- DOJORENKO (A. G.) 1910. — Die Bildung des von den Pflanzen assimilierbaren Stickstoffes beim Oxydieren der Huminstoffe und ihre Lösung in Alkalien. London, VII International Congress of Applied Chemistry, VII, 11-16.
- MAILLARD (L. C.) 1914. — Genese des matières protéiques et de matières humiques. Paris, R. G. S., XXV 120.
- ODEN (Sven) 1919. — Die Huminsäuren chemische, physikalische und bodenkundliche Forschungen. Dresden, 1 vol. 199. p.
- MUTCHINSON (M. B.) y OLAYTON (J.) 1919. — Spirochaeta cytophaga. J. Agric. Sci. IX, 143.
- STOLTZENBERG (H.) 1920. — Sur la melanine et l'humus (1). (Zeit. physiol. Ch. CXI, 1). Paris, B. S. Ch. F. XXX 1258-1259.
- MARCUSSON (J.) 1921. — Synthèse de l'humine et des acides humiques (D. Ch. G. LIV, 542-545). Paris, B. S. Ch. F., XXX 814-819.
- JONAS (K. G.) 1921. — Contribution à l'étude des substances humiques et de la lignine (Zeit. f. angew. Chem. XXXIV, 289). Paris, B. S. Ch., XXXII, 59.
- MARCUSSON (J.) 1921. — Structure des acides humiques et des charbons (Zeit. f. angew. Chem. XXXIV, 437). Paris, B. S. Ch., XXXII, 59.

- ELLER (W.) 1921. — Les acides humiques artificiels et les acides humiques naturelles (Brennstoff Chemie, II, 129-133). Paris, B. S. Ch. F., XXX, 937.
- GEHRING (A.) 1922. — Dosage de l'humus par oxydation au moyen du mélange chromique (Zeit f. Anal. Chem. LXI, 273). Paris, B. S. Ch. F., XXXII 2198.
- ELLER (W.) 1922. — La synthèse des acides humiques (Brennstoff chem. III, 49-52). Paris B. S. Ch. F., XXXII, 1077-1079.
- MACK (K.) 1922 — Influence des acides humiques sur l'assimilation de P_2O_5 (Chem. Zeit. XLVI, 73). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 1147.
- SCHRADER (H.) 1922. — Sur l'autoxydation de la lignine, des substances humiques naturelle et de charbons (Brennstoff Chemie. III, 161-167). Paris, B. S. Ch. F., XXX, 2137.
- MARCUSSON (J.) 1922. — Structure et formation des acides humiques et des charbons. (Zeit angew. Chem. XXXV, 165). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 237.
- VEIL (C.) 1922. — Relation entre l'indice de clore et la teneur en azote de la terre vegetale (C. R., CLXXIV, 317).

f) Trabajos relacionados con el análisis mineralógico.

- STEINRIEDE (Franz) 1889. — Anleitung zur mineralogischen Bodenanalyse. Leipzig, 1 vol. VIII + 166 p.
- MAC CAUGHEY (W. J.) y FRY (W. H.) 1913. — The microscopic determination of soil forming minerals, Washington, Bull. 91 de la Sección Suelos del Department of Agriculture. (Con abundante bibliografía del tema).
- SOMERS (R. E.) 1919. — Examen mineralogique de l'argile. J. Washington Acad. Sc., IX, 123.
- HERRERO DUCLOUX (Q.) 1921. — Los métodos modernos en microquímica. Buenos Aires, Actas y Trabajos del primer Congreso Nacional de Química, II, 503-513. (Con nutrida bibliografía).

En el primer grupo he colocado las obras de carácter didáctico destinadas a las escuelas superiores de agronomía, estaciones experimentales o laboratorios de índole agrícola, donde

el estudio de las tierras arables es uno de los tantos capítulos a considerar, con arreglo a métodos convencionales, conduciendo a resultados que pueden no ser rigurosos, pero sí comparables entre sí.

En el segundo grupo figuran libros consagrados a los suelos, con criterio amplio, científico y utilitario, dentro del marco adoptado por los anteriores, pero también abriendo rumbos a investigaciones especiales, resolviendo cuestiones particulares y estableciendo relaciones entre el estudio de las tierras y las ciencias afines a la agrología (geología, petrografía, meteorología, físicoquímica, microbiología, etc.).

En el tercero propongo algunas publicaciones periódicas extranjeras e indígenas, de carácter general o especial, pero siempre valiosas porque representan la *bibliografía viva* por oposición a los libros fijos, inmóviles, invariables. Pretender iniciar un trabajo original sin esos elementos de estudio es irrisorio hoy, pues no sólo corre peligro el investigador de hallar huellas humanas en la arena... sino que pierde la oportunidad de orientar su esfuerzo completando la obra de sus antecesores.

En los grupos restantes se registran trabajos diversos relacionados con los métodos analíticos empleados en el análisis físico-químico, químico y mineralógico, unos consagrados ya por convenciones internacionales o por la autoridad de sus preconizadores y otros discutibles y discutidos, encarando cuestiones propuestas por investigadores que han sometido a contralor severo las normas clásicas o han introducido en este estudio criterios nuevos y originales.

La obra a realizar en la República dentro de este capítulo es tan considerable y está tan íntimamente ligada con las dos fuentes de riqueza más grandes del país, que no creo haber errado al darle el primer lugar en la serie de capítulos que aquí he de considerar del punto de vista bibliográfico.

Julio 9 de 1923.

E. HERRERO DUCLOUX.

Químico

SECCIÓN PRÁCTICA DE LABORATORIO

Del doctor F. Aurelio Mazza

TABLA PARA CALCULAR

Las relaciones urológicas en el análisis de orinas

El cálculo de las relaciones urológicas no representa, cuando se considera un solo análisis de orina, una pérdida de tiempo que merezca ser tenida en cuenta; pero si la cantidad de dichos análisis es importante, la cuestión cambia absolutamente de aspecto.

Ordinariamente se calcula las relaciones siguientes:

$$1.^{\circ} \text{ Urea al residuo sólido. } \frac{U}{R. S.}$$

$$2.^{\circ} \text{ Coeficiente de desmineralización. } \frac{M. M}{R. S.}$$

$$3.^{\circ} \text{ Cloruro de sodio a la urea. } . . \frac{Na Cl}{U}$$

$$4.^{\circ} \text{ Anhídrido fosfórico a la urea. } . \frac{P_2 O_5}{U}$$

y a veces también una 5.^a relación, del ácido úrico a la urea $\frac{Ac Ur}{U}$.

Esto me ha inducido a confeccionar una tabla de fácil manejo, con la cual se puede obtener, en muy breve tiempo, las relaciones correspondientes a análisis de un considerable número de orinas, con una diferencia, en pocos casos, de 0,1 como máximo.

Ella consta de 2 partes: la primera nos permite obtener di-

rectamente las relaciones $\frac{U}{R. S.}$ y $\frac{M. M}{R. S.}$ y la segunda las relaciones $\frac{Na Cl}{U}$, $\frac{P_2 O_5}{U}$ y $\frac{Ac Ur}{U}$. Ambas componen un solo brillo, separando la primera de la segunda parte solamente con una hoja de papel grueso.

1.^a TABLA

La parte superior, horizontal, representa: sea las cifras de la urea, sea las de las materias minerales; la columna vertical del margen representa los respectivos residuos sólidos, calculados tomando por base la densidad a 15° C. La pequeña diferencia de 0.20 en más, comparadas con las cifras obtenidas multiplicando la 2.^a y 3.^a decimales de la densidad por 2.2 tiene por único objeto no dar al público una cifra que resulte lisa y llanamente de esa operación. No tiene, por otra parte ninguna importancia para el resultado del análisis, máxime si se recuerda que para obtener este dato algunos recomiendan el factor 2.2 y otros 2.3.

2.^a TABLA

La parte horizontal superior representa, respectivamente, los datos de cloruro de sodio, anhídrido fosfórico y ácido úrico, mientras que la columna vertical del margen corresponde a las cifras de la urea. En esta columna figuran solamente los datos de urea que se expresan en el *cuadro de ureas* ad-hoc, que, como se verá, es simplificado. Con el objeto de que la tabla resulte manuable y práctica, se ha suprimido del *cuadro completo* de la urea, aquellas cifras de una determinada temperatura, que por acercarse demasiado a otras de temperatura diferente, no tienen razón fundamental para figurar; por otra parte, una pequeña fracción en el dato de la urea no tiene importancia ninguna en la interpretación de los resultados del análisis de orina.

MANEJO

Tenemos como ejemplo un análisis de orina entre cuyos resultados figuran los datos que siguen:

Residuo sólido	= 42. —	‰
Materias minerales. . .	= 14.26	»
Urea	= 16.65	»
Acido úrico	= 0.34	»
Cloruro de sodio. . . .	= 9.33	»
Anhidrido fosfórico. . .	= 1.67	»

Las relaciones urológicas se obtendrán procediendo de la manera siguiente:

1.º $\frac{U}{R. S.}$. Se toma la página 16-17 de la primera tabla y se busca el número que corresponde a las prolongaciones de 16.6 y de 42; pero como en lugar de 16.6 la urea es 16.65, conviene interpolar entre la cifra correspondiente al dato que se obtiene empleando 16.6 y la que corresponde a 16.7. En nuestro ejemplo la Rel $\frac{U}{R. S.}$ es: 39.7.

2.º $\frac{M. M}{R. S.}$ o coeficiente de desmineralización. Se procede absolutamente del mismo modo: $\frac{M. M}{R. S.} = 33.9$.

Las restantes relaciones urológicas se obtienen empleando igual procedimiento, pero haciendo uso de la 2.ª tabla.

En cuanto a la Rel $\frac{Ac. Ur}{U}$, no hay necesidad de hacer tabla de fracciones, pues basta tomar una cifra diez veces mayor y reducirla después de obtenida la relación correspondiente. Por ejemplo, en nuestro caso, ácido úrico = 0.34 ‰ se toma el dato que corresponde a 3.4 y se divide por 10.

Por lo tanto las relaciones 3.ª, 4.ª y 5.ª, serían:

$$\frac{\text{Na Cl}}{\text{U}} = 56.1$$

$$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{U}} = 10.—$$

$$\frac{\text{Ac. Ur}}{\text{U}} = 2.—$$

Sin pretender que la tabla que nos ocupa resuelva los problemas en que se requiera para la cifra de la urea una precisión absoluta, su uso puede abreviar grandemente la tarea en los laboratorios que se ocupan de esta clase de análisis, pues, corrientemente no es indispensable tal precisión en el dato de la urea y dan prueba de ello, los métodos que ordinariamente se emplea para su determinación.

3.1 — 4

	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4	
9	34.4	35.5	36.6	37.7	38.8	39.9	41.--	42.1	43.3	44.4	9
11.2	27.7	28.6	29.5	30.4	31.3	32.2	33.1	34.--	34.8	35.7	11.2
13.4	23.1	23.9	24.6	25.4	26.1	26.9	27.7	28.4	29.1	29.8	13.4
15.6	19.8	20.5	21.1	21.8	22.4	23.--	23.7	24.3	25.--	25.6	15.6
17.8	17.3	17.9	18.4	19.--	19.5	20.1	20.6	21.2	21.8	22.4	17.8
20.—	15.5	16.--	16.5	17.--	17.5	18.--	18.5	19.--	19.5	20.--	20.—
22.2	14.--	14.5	14.9	15.4	15.8	16.3	16.7	17.1	17.6	18.--	22.2
24.4	12.7	13.1	13.5	13.9	14.3	14.8	15.2	15.6	16.--	16.4	24.4
26.6	11.6	12.--	12.4	12.8	13.1	13.5	13.9	14.2	14.6	15.--	26.6
28.8	10.8	11.2	11.5	11.9	12.2	12.5	12.9	13.2	13.6	13.9	28.8
31.—	10.--	10.3	10.6	10.9	11.3	11.6	12.--	12.3	12.6	12.9	31.—
33.2	9.3	9.6	9.9	10.2	10.5	10.8	11.1	11.4	11.7	12.--	33.2
35.4	8.8	9.1	9.4	9.6	9.9	10.2	10.5	10.7	11.--	11.3	35.4
37.6	8.3	8.5	8.8	9.1	9.3	9.6	9.8	10.1	10.3	10.6	37.6
39.8	7.8	8.--	8.3	8.5	8.8	9.--	9.3	9.5	9.8	10.--	39.8
42.—	7.3	7.6	7.8	8.1	8.3	8.6	8.8	9.--	9.3	9.5	42.—
44.2	7.--	7.2	7.5	7.7	7.9	8.2	8.4	8.6	8.9	9.1	44.2
46.4	6.7	6.9	7.1	7.3	7.6	7.8	8.--	8.2	8.4	8.6	46.4
48.6	6.4	6.6	6.8	7.--	7.2	7.4	7.6	7.8	8.--	8.2	48.6
50.8	6.1	6.3	6.5	6.7	6.9	7.1	7.3	7.5	7.7	7.9	50.8
53.—	5.9	6.1	6.3	6.4	6.6	6.8	7.--	7.1	7.3	7.5	53.—
55.2	5.6	5.8	6.--	6.1	6.3	6.5	6.7	6.8	7.--	7.2	55.2
57.4	5.4	5.6	5.7	5.9	6.1	6.2	6.4	6.6	6.7	6.9	57.4
59.6	5.2	5.4	5.5	5.7	5.9	6.--	6.2	6.4	6.5	6.7	59.6
61.8	5.--	5.2	5.3	5.5	5.7	5.8	6.--	6.2	6.3	6.5	61.8

4.1 — 5

	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	5	
9	45.6	46.7	47.8	48.9	50.-	51.1	52.2	53.3	54.4	55.5	9
11.2	37.3	38.1	38.9	39.8	40.6	41.4	42.2	43.-	43.8	44.6	11.2
13.4	30.6	31.3	32.1	32.8	33.6	34.3	35.1	35.8	36.6	37.3	13.4
15.6	26.3	26.9	27.6	28.2	28.8	29.5	30.1	30.8	31.4	32.1	15.6
17.8	23.-	23.6	24.1	24.7	25.3	25.8	26.4	26.9	27.5	28.1	17.8
20.—	20.5	21.-	21.5	22.-	22.5	23.-	23.5	24.-	24.5	25.-	20.—
22.2	18.5	18.9	19.4	19.8	20.3	20.7	21.2	21.6	22.1	22.5	22.2
24.4	16.8	17.2	17.6	18.-	18.4	18.9	19.3	19.7	20.1	20.5	24.4
26.6	15.4	15.8	16.2	16.5	16.9	17.3	17.7	18.-	18.4	18.8	26.6
28.8	14.2	14.6	14.9	15.3	15.6	16.-	16.3	16.7	17.-	17.4	28.8
31.—	13.2	13.6	13.9	14.2	14.5	14.8	15.2	15.5	15.8	16.1	31.—
33.2	12.3	12.6	12.9	13.2	13.6	13.9	14.2	14.5	14.8	15.1	33.2
35.4	11.6	11.9	12.1	12.4	12.7	13.-	13.3	13.6	13.8	14.1	35.4
37.6	10.9	11.2	11.4	11.7	12.-	12.2	12.5	12.8	13.-	13.3	37.6
39.8	10.3	10.6	10.8	11.1	11.3	11.6	11.8	12.1	12.3	12.6	39.8
42.—	9.8	10.-	10.2	10.5	10.7	10.9	11.2	11.4	11.7	11.9	42.—
44.2	9.3	9.5	9.7	10.-	10.2	10.4	10.6	10.9	11.1	11.3	44.2
46.4	8.8	9.-	9.3	9.5	9.7	9.9	10.1	10.3	10.6	10.8	46.4
48.6	8.4	8.6	8.8	9.-	9.2	9.5	9.7	9.9	10.1	10.3	48.6
50.8	8.1	8.3	8.5	8.7	8.9	9.1	9.2	9.4	9.6	9.8	50.8
53.—	7.7	7.9	8.1	8.3	8.5	8.7	8.9	9.1	9.2	9.4	53.—
55.2	7.4	7.6	7.8	8.-	8.1	8.3	8.5	8.7	8.9	9.1	55.2
57.4	7.1	7.3	7.5	7.7	7.8	8.-	8.2	8.4	8.5	8.7	57.4
59.6	6.9	7.-	7.2	7.4	7.5	7.7	7.9	8.-	8.2	8.4	59.6
61.8	6.6	6.8	7.-	7.1	7.3	7.4	7.6	7.8	7.9	8.1	61.8

5.1 — 6

	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	6	
9	56.7	57.8	58.9	60.--	61.1	62.2	63.3	64.4	65.5	66.7	9
11.2	45.5	46.4	47.3	48.2	49.1	50.--	50.8	51.7	52.6	53.5	11.2
13.4	38.--	38.7	39.5	40.2	41.--	41.7	42.5	43.3	44.--	44.8	13.4
15.6	32.7	33.3	34.--	34.6	35.3	35.9	36.5	37.2	37.9	38.5	15.6
17.8	28.6	29.2	29.7	30.3	30.8	31.4	31.9	32.5	33.1	33.7	17.8
20.—	25.5	26.--	26.5	27.--	27.5	28.--	28.5	29.--	29.5	30.--	20.—
22 2	23.--	23.4	23.9	24.4	24.9	25.3	25.7	26.1	26.5	27.--	22 2
24.4	20.9	21.3	21.7	22.1	22.5	22.9	23.3	23.7	24.1	24.6	24.4
26.6	19.2	19.6	20.--	20.3	20.6	21.--	21.4	21.8	22.2	22.6	26.6
28.8	17.8	18.2	18.5	18.9	19.2	19.5	19.9	20.2	20.5	20.8	28.8
31.—	16.4	16.7	17.1	17.4	17.8	18.1	18.5	18.8	19.1	19.4	31.—
33.2	15.3	15.6	15.9	16.2	16.5	16.8	17.1	17.4	17.7	18.--	33.2
35.4	14.4	14.7	15.--	15.2	15.5	15.8	16.1	16.3	16.6	16.9	35.4
37.6	13.6	13.8	14.1	14.4	14.6	14.9	15.2	15.5	15.7	16.--	37.6
39.8	12.8	13.--	13.3	13.6	13.8	14.1	14.4	14.6	14.8	15.1	39.8
42.—	12.1	12.3	12.5	12.8	13.--	13.3	13.6	13.8	14.--	14.3	42.—
44.2	11.6	11.8	12.--	12.2	12.4	12.6	12.9	13.1	13.3	13.6	44.2
46 4	11.--	11.2	11.4	11.6	11.8	12.1	12.3	12.5	12.7	12.9	46 4
48.6	10.5	10.7	10.9	11.1	11.3	11.5	11.7	11.9	12.1	12.3	48.6
50.8	10.--	10.2	10.4	10.6	10.8	10.9	11.1	11.3	11.5	11.8	50.8
53.—	9.6	9.8	10.--	10.2	10.4	10.5	10.7	10.9	11.1	11.3	53.—
55.2	9.3	9.5	9.7	9.8	10.--	10.2	10.4	10.5	10.7	10.9	55.2
57.4	8.9	9.1	9.3	9.4	9.6	9.8	9.9	10.1	10.3	10.5	57.4
59.6	8.5	8.7	8.9	9.--	9.2	9.4	9.5	9.7	9.9	10.1	59.6
61.8	8.2	8.4	8.5	8.7	8.8	9.--	9.2	9.3	9.5	9.7	61.8
64.—	8.--	8.2	8.3	8.5	8.6	8.8	8.9	9.1	9.2	9.4	64.—
66.2	7.7	7.9	8.--	8.2	8.3	8.4	8.6	8.7	8.9	9.1	66.2
68.4	7.5	7.7	7.8	8.--	8.1	8.3	8.4	8.5	8.7	8.8	68.4
70.6	7.2	7.3	7.5	7.6	7.7	7.9	8.--	8.2	8.3	8.5	70.6
72.8	7.--	7.2	7.3	7.4	7.6	7.7	7.8	8.--	8.1	8.2	72.8
75.—	6.8	6.9	7.--	7.2	7.3	7.4	7.6	7.7	7.8	8.--	75.—

6.1 — 7

	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	7	
9											9
11.2											11.2
13.4	45.5	46.3	47.--	47.8	48.5	49.3	50.--	50.8	51.5	52.2	13.4
15.6	39.2	39.8	40.5	41.1	41.8	42.4	43.--	43.7	44.3	44.9	15.6
17.8	34.2	34.8	35.3	35.9	36.4	37.--	37.5	38.1	38.7	39.3	17.8
20.—	30.5	31.--	31.5	32.--	32.5	33.--	33.5	34.--	34.5	35.--	20.—
22.2	27.5	27.9	28.4	28.9	29.3	29.8	30.2	30.6	31.1	31.5	22.2
24.4	25.--	25.4	25.8	26.2	26.6	27.--	27.4	27.8	28.2	28.7	24.4
26.6	22.9	23.2	23.6	24.--	24.4	24.8	25.2	25.6	26.--	26.3	26.6
28.8	21.3	21.7	22.--	22.4	22.7	23.--	23.4	23.7	24.--	24.3	28.8
31.—	19.7	20.--	20.3	20.7	21.--	21.3	21.7	22.--	22.3	22.6	31.—
33.2	18.4	18.7	19.--	19.3	19.6	19.9	20.2	20.5	20.8	21.1	33.2
35.4	17.2	17.5	17.8	18.1	18.4	18.7	19.--	19.2	19.5	19.8	35.4
37.6	16.2	16.5	16.7	17.--	17.2	17.5	17.8	18.--	18.3	18.6	37.6
39.8	15.3	15.5	15.8	16.--	16.3	16.5	16.8	17.--	17.3	17.6	39.8
42.—	14.5	14.7	15.--	15.2	15.4	15.7	15.9	16.1	16.4	16.6	42.—
44.2	13.8	14.--	14.2	14.5	14.7	14.9	15.1	15.4	15.6	15.8	44.2
46.4	13.2	13.4	13.6	13.8	14.--	14.2	14.4	14.6	14.8	15.--	46.4
48.6	12.6	12.8	13.--	13.2	13.4	13.6	13.8	14.--	14.2	14.4	48.6
50.8	12.--	12.2	12.4	12.6	12.8	13.--	13.2	13.4	13.6	13.8	50.8
53.—	11.5	11.7	11.9	12.--	12.2	12.4	12.6	12.8	13.--	13.2	53.—
55.2	11.--	11.2	11.4	11.5	11.7	11.9	12.1	12.3	12.5	12.7	55.2
57.4	10.6	10.8	11.--	11.1	11.3	11.5	11.7	11.8	12.--	12.2	57.4
59.6	10.2	10.4	10.5	10.7	10.9	11.--	11.2	11.4	11.6	11.7	59.6
61.8	9.9	10.--	10.2	10.3	10.5	10.7	10.8	11.--	11.1	11.3	61.8
64.—	9.5	9.7	9.8	10.--	10.1	10.3	10.4	10.6	10.7	10.9	64.—
66.2	9.2	9.4	9.5	9.7	9.8	10.--	10.1	10.3	10.4	10.6	66.2
68.4	8.9	9.--	9.2	9.3	9.5	9.6	9.8	9.9	10.1	10.2	68.4
70.6	8.6	8.7	8.9	9.--	9.2	9.3	9.5	9.6	9.7	9.9	70.6
72.8	8.4	8.5	8.6	8.8	8.9	9.--	9.2	9.3	9.4	9.6	72.8
75.—	8.1	8.2	8.3	8.5	8.6	8.7	8.9	9.-	9.1	9.3	75.—

7.1 — 8

	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	8	
9											9
11.2											11.2
13.4	53.--	53.7	54.5	55.2	56.--	56.8	57.5	58.3	59.--	59.7	13.4
15.6	45.6	46.2	46.9	47.5	48.1	48.8	49.4	50.--	50.7	51.3	15.6
17.8	39.8	40.4	40.9	41.5	42.--	42.6	43.1	43.7	44.3	44.9	17.8
20.—	35.5	36.--	36.5	37.--	37.5	38.--	38.5	39.--	39.5	40.--	20.—
22.2	32.--	32.4	32.9	33.3	33.8	34.2	34.7	35.1	35.6	36.--	22.2
24.4	29.1	29.5	29.9	30.3	30.8	31.2	31.6	32.--	32.4	32.8	24.4
26.6	26.6	27.--	27.4	27.7	28.1	28.5	28.9	29.3	29.7	30.1	26.6
28.8	24.7	25.--	25.4	25.8	26.2	26.5	26.9	27.2	27.5	27.8	28.8
31.—	22.9	23.2	23.6	24.--	24.3	24.6	24.9	25.2	25.5	25.8	31.—
33.2	21.4	21.7	22.--	22.3	22.6	22.9	23.2	23.5	23.8	24.1	33.2
35.4	20.--	20.3	20.6	20.8	21.1	21.4	21.7	22.--	22.3	22.6	35.4
37.6	18.9	19.1	19.4	19.6	20.--	20.2	20.5	20.7	21.--	21.3	37.6
39.8	17.8	18.1	18.3	18.5	18.8	19.--	19.3	19.6	19.8	20.1	39.8
42.—	16.9	17.2	17.5	17.7	17.9	18.1	18.4	18.6	18.8	19.--	42.—
44.2	16.--	16.2	16.5	16.7	16.9	17.2	17.4	17.6	17.9	18.1	44.2
46.4	15.2	15.4	15.6	15.9	16.1	16.3	16.5	16.8	17.--	17.2	46.4
48.6	14.6	14.8	15.--	15.3	15.5	15.7	15.9	16.1	16.3	16.5	48.6
50.8	14.--	14.2	14.4	14.6	14.8	15.--	15.1	15.3	15.5	15.7	50.8
53.—	13.4	13.6	13.8	14.--	14.1	14.3	14.5	14.7	14.9	15.1	53.—
55.2	12.8	13.--	13.2	13.4	13.5	13.7	13.9	14.1	14.3	14.5	55.2
57.4	12.4	12.5	12.7	12.8	13.--	13.2	13.4	13.5	13.7	13.9	57.4
59.6	11.9	12.--	12.2	12.4	12.5	12.7	12.9	13.--	13.2	13.4	59.6
61.8	11.5	11.6	11.8	12.--	12.1	12.2	12.4	12.6	12.7	12.9	61.8
64.—	11.1	11.3	11.4	11.6	11.7	11.9	12.--	12.1	12.3	12.5	64.—
66.2	10.7	10.9	11.--	11.2	11.3	11.5	11.6	11.8	11.9	12.1	66.2
68.4	10.3	10.5	10.6	10.8	10.9	11.1	11.2	11.4	11.5	11.7	68.4
70.6	10.1	10.3	10.4	10.5	10.7	10.8	10.9	11.1	11.2	11.3	70.6
72.8	9.7	9.8	10.--	10.2	10.3	10.4	10.6	10.7	10.9	11.--	72.8
75.—	9.4	9.5	9.7	9.8	10.--	10.1	10.3	10.4	10.6	10.7	75.—

8.1 — 9

	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	9	
9											9
11.2											11.2
13.4	60.5	61.2	62.--	62.7	63.5	64.2	65.--	65.7	66.5	67.2	13.4
15.6	52.--	52.6	53.3	53.9	54.5	55.2	55.8	56.5	57.1	57.7	15.6
17.8	45.4	46.--	46.5	47.1	47.6	48.2	48.7	49.3	50.--	50.5	17.8
20.—	40.5	41.--	41.5	42.--	42.5	43.--	43.5	44.--	44.5	45.--	20.—
22.2	36.5	36.9	37.4	37.8	38.3	38.7	39.2	39.6	40.--	40.5	22.2
24.4	33.2	33.6	34.--	34.4	34.8	35.2	35.7	36.1	36.5	36.9	24.4
26.6	30.4	30.7	31.1	31.5	31.9	32.3	32.6	33.--	33.4	33.8	26.6
28.8	28.2	28.5	28.9	29.3	29.7	30.--	30.4	30.7	31.--	31.2	28.8
31.—	26.1	26.4	26.8	27.1	27.5	27.8	28.1	28.4	28.7	29.--	31.—
33.2	24.4	24.7	25.--	25.3	25.6	25.9	26.2	26.5	26.8	27.1	33.2
35.4	22.9	23.2	23.4	23.7	24.--	24.3	24.5	24.8	25.1	25.4	35.4
37.6	21.6	21.9	22.2	22.4	22.6	22.9	23.2	23.4	23.7	23.9	37.6
39.8	20.3	20.6	20.8	21.1	21.4	21.6	21.8	22.1	22.3	22.6	39.8
42.—	19.3	19.5	19.8	20.--	20.2	20.5	20.7	21.--	21.2	21.4	42.—
44.2	18.3	18.5	18.8	19.--	19.2	19.5	19.7	19.9	20.2	20.4	44.2
46.4	17.4	17.6	17.8	18.1	18.3	18.5	18.7	19.--	19.2	19.4	46.4
48.6	16.7	16.9	17.1	17.3	17.5	17.7	17.9	18.1	18.3	18.5	48.6
50.8	15.9	16.1	16.3	16.5	16.7	16.9	17.1	17.3	17.5	17.7	50.8
53.—	15.3	15.5	15.6	15.8	16.--	16.2	16.4	16.6	16.8	17.--	53.—
55.2	14.7	14.9	15.--	15.2	15.4	15.6	15.7	15.9	16.1	16.3	55.2
57.4	14.1	14.3	14.5	14.6	14.8	15.--	15.2	15.3	15.5	15.7	57.4
59.6	13.6	13.8	13.9	14.1	14.3	14.5	14.6	14.8	15.--	15.1	59.6
61.8	13.--	13.2	13.4	13.5	13.7	13.9	14.1	14.2	14.4	14.6	61.8
64.—	12.7	12.9	13.--	13.2	13.4	13.5	13.7	13.8	14.--	14.1	64.—
66.2	12.3	12.4	12.6	12.7	12.8	13.--	13.1	13.3	13.4	13.6	66.2
68.4	11.8	12.--	12.1	12.3	12.4	12.6	12.7	12.9	13.--	13.2	68.4
70.6	11.4	11.6	11.7	11.8	12.--	12.1	12.2	12.4	12.5	12.7	70.6
72.8	11.1	11.3	11.4	11.5	11.7	11.8	11.9	12.1	12.2	12.3	72.8
75.—	10.8	10.9	11.1	11.2	11.3	11.5	11.6	11.7	11.9	12.--	75.—

9.1 — 10

	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	10	
9											9
11.2											11.2
13.4											13.4
15.6	58.4	59.-	59.7	60.3	60.9	61.6	62.2	62.9	63.5	64.1	15.6
17.8	51.-	51.6	52.1	52.8	53.4	53.9	54.5	55.1	55.6	56.2	17.8
20.-	45.5	46.-	46.5	47.-	47.5	48.-	48.5	49.-	49.5	50.-	20.-
22.2	41.-	41.4	41.9	42.3	42.8	43.2	43.7	44.1	44.5	45.-	22.2
24.4	37.3	37.7	38.1	38.5	38.9	39.3	39.7	40.1	40.5	41.-	24.4
26.6	34.2	34.6	35.-	35.3	35.7	36.1	36.5	36.9	37.3	37.6	26.6
28.8	31.6	32.-	32.4	32.8	33.2	33.5	33.9	34.2	34.5	34.7	28.8
31.-	29.3	29.7	30.-	30.3	30.7	31.-	31.3	31.6	31.9	32.3	31.-
33.2	27.4	27.7	28.-	28.3	28.6	28.9	29.2	29.5	29.8	30.1	33.2
35.4	25.7	26.-	26.3	26.6	26.9	27.1	27.4	27.7	28.-	28.2	35.4
37.6	24.2	24.4	24.7	25.-	25.3	25.6	25.8	26.1	26.4	26.6	37.6
39.8	22.9	23.2	23.4	23.7	24.-	24.2	24.5	24.7	24.9	25.1	39.8
42.-	21.6	21.9	22.1	22.3	22.6	22.8	23.-	23.2	23.5	23.8	42.-
44.2	20.6	20.8	21.1	21.3	21.5	21.7	22.-	22.2	22.4	22.6	44.2
46.4	19.6	19.8	20.-	20.3	20.5	20.7	21.-	21.2	21.4	21.6	46.4
48.6	18.7	18.9	19.2	19.4	19.6	19.8	20.-	20.2	20.4	20.6	48.6
50.8	17.9	18.1	18.3	18.5	18.7	18.9	19.1	19.3	19.5	19.7	50.8
53.-	17.2	17.4	17.6	17.8	18.-	18.2	18.3	18.5	18.7	18.9	53.-
55.2	16.5	16.7	16.8	17.-	17.2	17.4	17.6	17.7	17.9	18.1	55.2
57.4	15.9	16.-	16.2	16.4	16.5	16.7	16.9	17.-	17.2	17.4	57.4
59.6	15.3	15.5	15.6	15.8	16.-	16.1	16.3	16.5	16.6	16.8	59.6
61.8	14.8	14.9	15.1	15.2	15.4	15.5	15.7	15.8	16.-	16.2	61.8
64.-	14.2	14.4	14.5	14.7	14.8	15.-	15.1	15.3	15.4	15.6	64.-
66.2	13.7	13.9	14.-	14.2	14.3	14.5	14.6	14.8	14.9	15.1	66.2
68.4	13.3	13.5	13.6	13.8	13.9	14.-	14.2	14.3	14.5	14.6	68.4
70.6	12.8	13.-	13.1	13.3	13.4	13.6	13.7	13.9	14.-	14.2	70.6
72.8	12.4	12.6	12.7	12.8	13.-	13.1	13.3	13.4	13.6	13.7	72.8
75.-	12.1	12.3	12.4	12.5	12.7	12.8	12.9	13.1	13.2	13.3	75.-

(Continued)

De Celestino León Ruiz

PREPARACIÓN DE ALGUNOS COMPUESTOS AROMATICOS

DEL

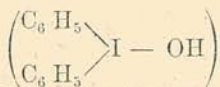
iodo PLURIVALENTE

Entre los diversos trabajos de laboratorio realizados este año, tuvimos ocasión de estudiar los interesantes compuestos orgánicos en los que el iodo actúa como tri y penta valente.

La finalidad perseguida en este trabajo, fué obtener algunas bases *iodonio*, partiendo de los derivados cloro iodados descubiertos por Wilgerodt, en el año 1886.

Demostró este autor que pasando una corriente de cloro sobre iodo bencene disuelto en cloroformo se obtiene un compuesto, que llamamos *iodo cloruro de fenilo* ($C_6H_5ICl_2$), capaz de cambiar sus átomos de cloro por su equivalente en oxígeno y producir así el *iodoso bencene* (C_6H_5IO), llamado así por analogía con los compuestos del nitrógeno. A su vez, por oxidación el iodoso bencene puede pasar al *iodilo bencene* ($C_6H_5IO_2$), que por analogía debería llamarse *iodo bencene* (1) por relación con el nitro bencene correspondiente.

Cuando se trata una mezcla de iodoso y iodilo bencene con hidrato de plata, se obtiene uno de los cuerpos más interesantes de la química orgánica, el *hidrato de difenil iodonio*

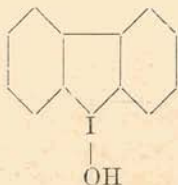


de carácter marcadamente básico.

(1) Los alemanes llaman a este compuesto *iodo bencene*; en nuestro idioma esto daría lugar a una confusión lamentable, pues con dicho nombre se indica al ioduro de fenilo o bencenemonoiado o iodobencene (C_6H_5I); para evitar este inconveniente hemos adoptado el nombre de iodilo bencene, dado por otros autores.

Este cuerpo posee una serie de reacciones, que por un lado lo asemejan al hidrato tallioso, y por el otro, a las bases nitrogenadas, uniendo a esto el estudio de su misma estructura molecular, donde se obtiene una resultante básica, por la unión, a un átomo iodo trivalente, radicales marcadamente ácidos como los fenilos.

Desde el descubrimiento de los primeros compuestos, diversos investigadores han obtenido toda una serie de derivados, ya sea trabajando con homólogos como Mascarelli (1), que ha preparado un compuesto de estructura molecular igual a la del carbazol, cuerpo que forma un hidrato parecido al de difenil iodonio



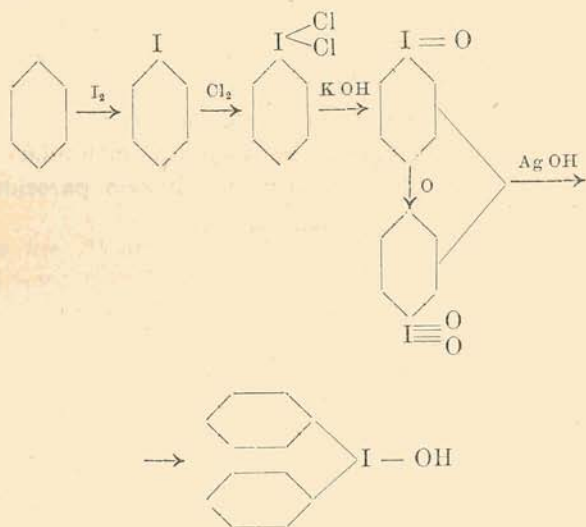
Thiele y Peter (2), por otro lado, han obtenido iodosos derivados en la serie grasa, estabilizándolos por medio de radicales electro negativos ($O \equiv I - CH = CCl - COOH$; $Cl_2I - CH = CH Cl$, $O = I - CH = CH Cl$); o bien desde el punto de vista práctico, nos encontramos con el p. iodilo anisol



conocido como enérgico bactericida, con el nombre de « isoformo. »

PARTE EXPERIMENTAL.

La marcha seguida en la parte experimental es la siguiente:

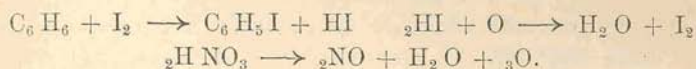


I. — Preparación del iodo bencene.

Empezamos por hacer un ligero estudio crítico de los métodos conocidos para obtener este compuesto.

Como se sabe, debido a la poca actividad química del iodo, los métodos para la introducción de este halógeno en la molécula orgánica, sobre todo si ésta es aromática, tienden o bien a usar vía indirecta, o sino destruir el equilibrio formado, fijando o destruyendo el HI. En el primer caso tenemos el método de Gatterman aplicando la reacción de Sand Meyer, que para el iodo bencene tiene el inconveniente doble, de obtener poco rendimiento y usar como materia prima anilina, lo que implica su previa preparación, el segundo caso es más general; y se conocen diferentes métodos según el oxidante empleado en la destrucción del ácido iodhídrico, se ha usado: HIO_3 , HgO , PbO_2 , ácido sulfúrico fumante, etc., sin mayor éxito para nuestro caso.

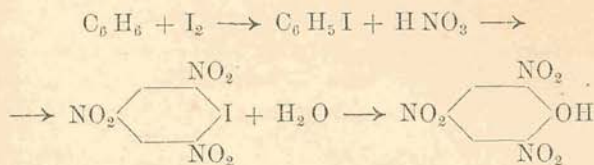
Datta y Chaterfee (3) han empleado ácido nítrico con resultados satisfactorios, este método desde el punto de vista práctico, teórico y económico es el más recomendable para la obtención del C_6H_5I . Su base química es la siguiente:



En la práctica se ha operado del modo siguiente:

En un balón de 500 cm.³, provisto de refrigerante a reflujo, éste a su vez lleva un tubo a bromo graduado en su parte superior, se coloca 50 gr. de iodo y 60 cm.³ de benceno, por la probeta a bromo se hacen caer en porciones de 4 cm.³, ácido nítrico concentrado ($D=1,40$), cada 15'. Es necesario calentar a baño-maría para iniciar la reacción, la cual es violenta y se manifiesta con un enérgico desprendimiento de vapores nitrosos.

Según los datos bibliográficos, 24 cm.³ de ácido deben ser suficientes en la reacción, sin embargo en la práctica se necesitaron 36 cm.³ para obtener la decoloración, que nos indica que todo el iodo ha reaccionado. Al final se nota un depósito amarillento de ácido pícrico, cuya formación puede interpretarse así:



Terminada la reacción, se añade al líquido solución al 5 % más o menos de Na OH, hasta reacción alcalina, agitando repetidas veces, luego se pasa todo a una probeta de decantación grande, se decanta el C_6H_5I , lavándolo luego con el álcali hasta desaparición del iodo que lo colorea; se lava con agua, luego se seca con $CaCl_2$, procediendo después a su destilación fraccionada. Los resultados de ésta, van resumidos en el siguiente cuadro:

Empieza a 80°C.

De 80°-180° C pasan 8 gr. de C_6H_6 ;
De 180°-190° C » 68 » » C_6H_5I ;
De 190°-230° C » 2 » » p. di iodo bencene y otros derivados iodados.

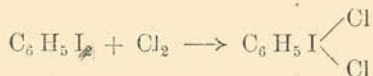
El iodo bencente obtenido se redestila, recogiendo lo que pasa entre 186°-188° C. Rendimiento 66,4 gr., es decir, 51 % de la teoría, los autores indican de un 75 a 80 %.

Hemos intentado aumentar el rendimiento variando las condiciones de experimentación, ya sea por el pasaje de una corriente de aire, o la agitación de la mezcla a iodar, o bien por dilución del bencene en cloroformo y tetracloruro de carbono, o usando ácido nítrico fumante, sin conseguir resultados satisfactorios. También es necesario hacer notar que trabajando con mayores cantidades de iodo y bencene el rendimiento disminuye.

II. — Preparación de iodo cloruro de fenilo.

La cloruración del C_6H_5I se hizo siguiendo las indicaciones dadas por Arreguine y García (4), porque no pudimos consultar la bibliografía original de Wilgerodt (5).

El método consiste en el pasaje de una corriente de cloro, puro y seco, sobre una solución clorofórmica de C_6H_5I .



En un balón de cuello corto y boca ancha cooleamos 40 gr. de C_6H_5I disueltos en 150 cm.³ de cloroformo, el balón está provisto de un tubo de llegada del cloro ensanchado, para evitar obstrucciones y de un tubo refrigerante que conduce el cloro en exceso a una lejía alcalina.

El cloro fué preparado por el método de Graebe, lavado con agua y secado sobre ácido sulfúrico.

La formación del iodo cloruro es instantánea, presentándose en forma de un precipitado amarillo, perfectamente cristalino, que recogimos en un filtro de porcelana, en el cloroformo filtrado comprobamos que no precipitaba por pasaje de la corriente de cloro.

El rendimiento es muy bueno, 52,6 gr., o sea el 98 % de la teoría.

El iodo cloruro de fenilo es muy inestable, se descompone con facilidad en C_6H_5I y cloro, por lo que es necesario conservarlo en frascos de tapa esmerilada.

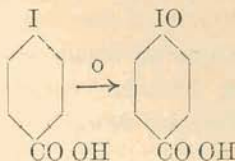
III. — Preparación del iodoso bencene.

Los derivados iodosos, que pueden considerarse como los óxidos del hidrato hipotético $R - I \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{matrix}$, se preparan por dos

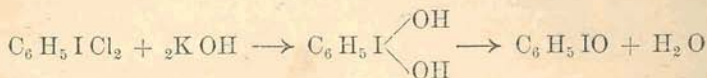
métodos generales:

a) Acción de las lejías alcalinas sobre el iodo cloruro correspondiente;

b) Oxidación directa del compuesto iodado(cuando el iodo está influenciado por otros grupos substituyentes) como en el caso del ácido p. iodo benzoico.



En la preparación del iodoso bencene, hemos usado el primero, es decir, tratamos el iodo cloruro de fenilo por KOH en medio acuoso.

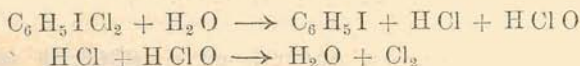


Wilgerodt (6) en su memoria trata el iodo cloruro con el álcali sin agitación, en la práctica esto no resulta, pues el iodoso bencene formado se deposita sobre los grumos del iodo cloruro impidiendo el ataque, inconveniente que se evita fácilmente empleando un agitador mecánico.

En un vaso de precipitados se colocan 30 gr. de iodo cloruro de fenilo con 400 cm.³ de KOH al 5 %, se agita de una

a dos horas, hasta que el color amarillo del iodo cloruro desaparezca, se recoge el iodoso bencene formado en un filtro, se lava con agua hasta desaparición de la reacción alcalina de éstas.

Si las aguas de lavaje toman reacción ácida se debe a que ha quedado iodo cloruro sin atacar que reacciona así:



El iodoso bencene obtenido presenta un color amarillo claro, que se intensifica secándolo sobre ácido sulfúrico. Explota en el tubito del punto de fusión a 210° C.

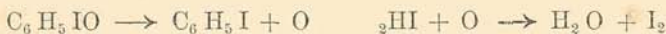
Rendimiento, 24,6 grs. o sea casi el 99 % del teórico.

El iodoso bencene es insoluble en todos los disolventes orgánicos neutros, ligeramente soluble el agua caliente y alcohol.

Tiene un cierto carácter básico, forma sales (acetatos, clo-

ruros, etc.) del hidrato hipótico $\text{C}_6\text{H}_5\text{I} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, esto lo diferen-

cia del iodilo bencene que no forma sales. Su caracter predominante es de ser un oxidante enérgico, pone el iodo del ácido iodhídrico en libertad, reacción cuantitativa que hemos usado para su dosaje



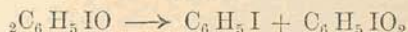
Su acción sobre el H_2O_2 , HNO_3 fumante, etc., se interpreta fácilmente teniendo en cuenta las propiedades oxidantes del iodoso bencene.

IV. — Preparación del iodilo bencene.

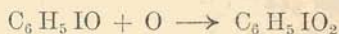
Ya hemos mencionado que los derivados iodosados por oxidación, el iodo pasa a pentavalente fijando un átomo de oxígeno, y originando los compuestos iodilados, que por analogía deben considerarse como peróxidos.

Varios son los métodos que se conocen para la preparación de estos compuestos:

a) La acción de oxígeno o del aire en presencia del agua a la ebullición Wilgerodt (7), sobre el iodoso bencene



b) Wilgerodt obtiene también iodilo bencene, por la acción del calor sobre el iodoso, en presencia del aire



Ambos métodos dan muy escaso rendimiento.

c) Oxidación directa del iodo bencene con persulfato de potasio, Bamberger y Hill (8).

d) Oxidación del iodocloruro con NaClO, Wilgerodt (9).

e) Oxidación del iodoso bencene con HClO, Wilgerodt (9).

En la práctica hemos ensayado los tres últimos, empezaremos por el método c).

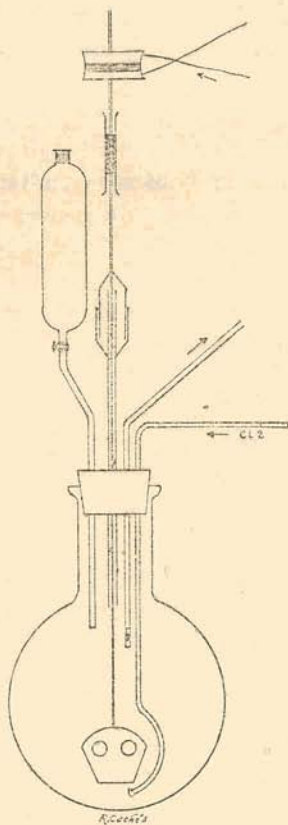
La oxidación del iodo bencene a iodilo bencene por medio del ácido de Caro, es el método más sencillo y cómodo para la obtención de los derivados iodilados, se realiza fácilmente y con rendimientos cuantitativos. En un vaso de precipitados se colocó 20 grs. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ junto con 90 grs. de persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 100 grs. de ácido sulfúrico concentrado y más o menos 150 cm.³ de agua de hielo, el todo se agitó mecánicamente por 4 horas, se diluye con un gran volumen de agua y se filtra el iodilo bencene formado, lavándolo con agua.

El método d) de Wilgerodt tiene la ventaja de obtener el iodilo bencene, partiendo del iodo bencene y pasando por el iodo cloruro, pero efectuando todas las operaciones en un mismo recipiente.

Se hace uso de un balón de boca ancha y cuello corto, de unos 500 cm.³ de capacidad, provisto de un tapón parafinado con cuatro orificios, uno central para un agitador de Witt (ver el esquema) provisto de válvula de mercurio, uno de los orificios laterales da paso a un tubo de llegada del cloro ensanchado y curvado en su extremidad de manera que el cloro burbujee debajo mismo del agitador, por el otro orificio pasa un tubo de vidrio que lleva el exceso de cloro a una chimenea, o lejía alcalina, y el cuarto sostiene un tubo a bromo.

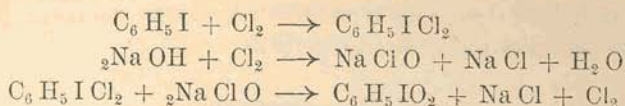
En el balón se colocó 20 grs. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, 150 cm.³ de agua

de cloro recién preparada, luego se hace pasar cloro lentamente y agitando, formándose al poco rato los primeros grumos de iodo cloruro de fenilo, finalizada la reacción se hace caer por el tubo a bromo, hidrato de sodio en solución con-



centrada hasta reacción alcalina, luego hacemos pasar la corriente de cloro nuevamente, hasta que desaparezca la reacción alcalina, y el líquido tome propiedades fuertemente decolorantes, continuando siempre la agitación.

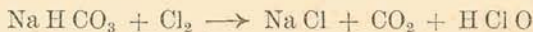
Después de dos a tres horas los grumos que flotan, quedan prácticamente blancos, puede entonces darse por terminada la reacción, se diluye con gran cantidad de agua, se filtra y lava el iodo benceno obtenido. La interpretación teórica de Wilgerodt es la siguiente



aunque más lógico sería considerar que el iodo cloruro pase a iodoso bencene y éste, por oxidación, a iodilo. Rendimiento, 20,9 grs. o sea el 91 % de la teoría.

El último método ensayado es el *d*), oxidando el iodoso bencene con ácido hipocloroso, es muy sencillo y da un producto purísimo.

El ácido hipocloroso lo preparamos por el método de Wohl y Schweitzer (10), que consiste en el pasaje de una corriente de cloro en una solución acuosa de NaHCO_3 .



En la práctica se tomó 15 grs. de bicarbonato, que se trataron con 150 cm. de agua, se hizo pasar la corriente de cloro agitando hasta que no se produzca más efervescencia.

A esta solución se le agregó 10 grs. de iodoso bencene, abandonándolo todo por unos días, se filtra sobre amianto y lava con agua.

La purificación del iodilo bencene obtenido por cualquiera de estos métodos, puede hacerse por cristalización en agua, desde que es bastante soluble en agua caliente y precipita por enfriamiento, cristalizando en forma de agujas largas, blandas, muy blancas, cuyo punto de explosión es 230°C .

Puede también cristalizarse en ácido acético o fórmico.

Sus propiedades lo asemejan mucho al iodoso bencene, es insoluble o casi en los disolventes neutros, y actúa como un enérgico oxidante, al igual que los peróxidos.

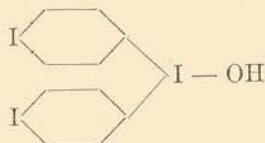
V. — Preparación del hidrato de difenil iodonio.

Las bases iodonio, obtenidas y estudiadas por Víctor Meyer, pueden prepararse por tres métodos principales, a saber:

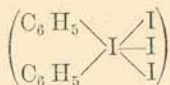
a) Por la acción del óxido de plata húmedo sobre una mezcla equimolecular del iodoso y iodilo derivado, Víctor Meyer y Hartmam (11).

b) Cuando se hace actuar el ácido sulfúrico concentrado

sobre el iodoso derivado, se obtienen las bases iodonio, con un iodo en posición para, V. Meyer (12)



c) Por último el de Wilgerodt (13), que obtiene un per-yoduro de la base, por la acción prolongada y en caliente de una solución de yoduro de potasio sobre el iodoso bencene, peryoduro



que luego trata con hidrato de plata para poner la base en libertad.

El que empleamos fué el primero de los mencionados, en la práctica se operó en la forma siguiente:

En un vaso de precipitados se colocaron 5 grs. de C_6H_5IO y 5,3 grs. de $C_6H_5IO_2$, con 200 cm.³ de agua y 8 grs. de óxido de plata puro, se agita mecánicamente por dos o tres horas, observando la formación de un precipitado blanco de IO_3Ag .



Puede interpretarse la reacción en diferentes formas, pero no hay base experimental que las apoye.

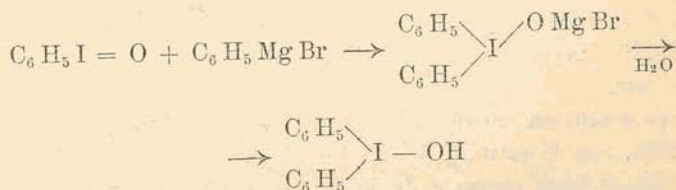
Se filtra sobre amianto, y en líquido se hace pasar una corriente de anhídrido sulfuroso para precipitar al estado de yoduro insoluble por reducción, algo de yodato de difeniliodonio que siempre se forma, luego se precipita toda la base al estado de yoduro, agregando gota a gota una solución de yoduro de potasio; se filtra y lava con agua. Punto de fusión, 176° C.

Es necesario evitar todo exceso de ioduro de potasio, pues el ioduro de difenilioduro blanco, puede pasar a peryoduro de un color obscuro.

Para obtener una solución acuosa de la base al estado de pureza, se descompone el ioduro con hidrato de plata agitando.

Hasta ahora no se ha podido preparar la base al estado anhidro. Debemos hacer notar aquí, que en la preparación del iodoso bencene se forma algo de base iodonio, aunque en muy pequeña cantidad.

En el año 1921, H. Hopworth (14), intentó preparar bases iodonio, por el método de Grignard, en la siguiente forma:



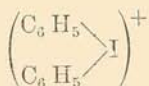
Prácticamente obtuvo sólo vestigios, formándose en cambio iodo bencene y difenilo.

PROPIEDADES DEL HIDRATO DE DIFENILIODONIO.

La estructura química y las propiedades del hidrato de difeniliodonio, son interesantes desde tres puntos de vista:

a) El iodo aparece en combinaciones estables a pesar de su plurivalencia, caracterizándose como elemento capaz de formar bases.

b) Como la unión de radicales fenilos electronegativos y del iodo también de la misma polaridad, da origen al ion



de polaridad contrario.

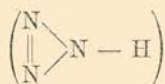
c) La semejanza neta de este *catión orgánico* con los cationes Pb^{++} , Na^+ , K^+ y sobretodo con el Tl^+ .

Detallamos ahora toda una serie de reacciones que ponen en evidencia este triple carácter; por ejemplo, precipita con los halogenuros alcalinos en forma de cloruro, bromuro o ioduro de difeniliodonio, como también da un cromato y un sulfuro insolubles al igual que las sales taliosas, llega aún más su analogía, desde el momento que el hidrato talioso es soluble en el agua, como el de difeniliodonio, semejanza que se encuentra aún en sus propiedades biológicas (Gottlieb), pues las sales de difeniliodonio son venenosas como las de talio y plomo.

Su carácter básico nos lo demuestra la precipitación del $Pb(OH)_2$ al tratar un exceso de solución de hidrato de difeniliodonio con acetato de plomo, y por otra parte da las principales reacciones de alcaloides, pues hemos ensayado con resultado francamente positivo los reactivos de Bouchardat, Dragendorff, Mayer, acetato túngstico, fosfo molibdíco, ácido pícrico, etc.

Este compuesto abre en la química un vasto campo de investigación, con el estudio de sus homólogos o derivados de sustitución, a base siempre de la misma estructura molecular.

Es de hacer notar también que solamente se encuentran dos familias de compuestos parecidos a la serie de las bases iodonio, son las bases sulfonio, donde el S elemento ácido, se muestra básico, pero hay una diferencia neta con las bases iodonio, pues el azufre está unido a radicales grasos, que en cierto modo pueden atenuar su acidez, más relacionado están estas bases, con el ácido nítrhídrico



donde el N, elemento más bien básico aparece con carácter netamente ácido, exactamente lo contrario del iodo en las bases iodonio.

Estos hechos nos demuestran que es sin duda, la colocación de los átomos en la molécula el factor primordial de su polaridad.

CELESTINO LEÓN RUIZ.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) *Gaz. Chim.*, II, 619, 1918.
 - (2) *Ann.*, CCCLXIX, 119.
 - (3) *Chem. Journ. Am.*, 437, 1917.
 - (4) *An. Asoc. Quim. Arg.*, 42, 121, 1921.
 - (5) *J. pr.*, XIII, 154, 1896.
 - (6) *Berichte*, 25, 3 24, 1892.
 - (7) » 26, 358, 1310, 1893.
 - (8) » 33, 358, 1930.
 - (9) » 29, 1567, 1896.
 - (10) » 40, 94, 19 7.
 - (11) » 27, 502, 1897.
 - (12) » 27, 426, 1894.
 - (13) » 29, 2908.
 - (14) *Chem. Soc.*, 49, 1224, 1921.
- V. MEYER y JACOBSON, *Lehrbuch der Organischen Chemie*.
GUARESCHI, *Enciclopedia di Chimica*.
BÉHAL, *Traité de Chimie Organique*.
RICHTER, *Traité de Chimie Organique*.
WEIL, *Les méthodes de la Chimie Organique*.
GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*.
COHEN, *Practical Organic chemistry*.
GAUTHIER ET DÉLÉPINE, *Cours de Chimie Organique*.

De Fernando Modern

CONCENTRACION DE ION-HIDROGENO EN LA LECHE

Hasta hace muy poco tiempo, el único método para determinar la reacción de la leche, era empleando fenolftaleína como indicador y sabíamos que la leche tenía reacción normal cuando por cada 10 cc. de la misma empleábamos 1.8 cc. de 0.1 N NaOH.

Hoy día, con la aplicación de la medida de pH en la leche, se ha avanzado mucho en este sentido, y podemos perfectamente, empleando el método que más adelante detallaremos, comprobar la presencia de una flora microbiana excesiva (por la producción de acidez) la adición de formadehído, de ácidos, el calentamiento a determinadas temperaturas, leches anormales o enfermas, la adición de agua, el agregado de álcalis o sales alcalinas y la remoción de grasa.

La acidez natural de la leche sin hervir varía poco en las primeras 20 horas (período de incubación), y después rápidamente asciende.

El pH en la leche fresca normal asciende algo en las primeras 3 horas, quedando luego estacionaria por espacio de 10 horas, oscilando alrededor de 6.50.

Después de 24 horas tiene un valor de pH igual 4.95. En las leches ácidas el pH oscila alrededor de 4.6.

Existen algunos medios de conservación de la leche, como ser el bicromato de potasio, el timol, el fluoruro de sodio que no influyen en su pH.

La leche calostrál tiene una pH muy alta sobre 6.04, pero después de algunos días vuelve a ser normal. La leche de los animales enfermos también da valor anormal de pH.

PRIMER MÉTODO PARA DETERMINAR EL pH EN LA LECHE.

Preparación de los reactivos. — Las soluciones tipos se preparan mezclando en ciertas proporciones fosfato de potasio M/15 con fosfato de sodio M/15.

a) M/15 de fosfato de potasio. Se obtiene por disolución de 9.078 gramos de sal recristalizada ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$) en agua destilada, llevándola a un litro.

b) M/15 de fosfato de sodio.

Esta sal es preparada exponiendo al aire atmosférico los cristales de $\text{PO}_4\text{HNa} + 12\text{H}_2\text{O}$ que pierden al cabo de 2 semanas más o menos, 10 moléculas de agua.

Se disuelven 11,876 gramos de esta sal y se lleva a un litro la solución.

Se mezclan en las proporciones que indica el siguiente cuadro:

pH	7.0	6.9	6.8	6.7	6.6	6.5	6.4	6.3	6.2	6.1
M/15 $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ cc.....	37.00	44.00	50.50	56.67	62.67	68.50	73.00	77.50	81.25	84.25
M/15 PO_4HNa_2 cc. . .	63.00	56.00	49.50	43.33	37.33	31.50	27.00	22.50	18.75	15.75

pH	6.0	5.9	5.8	5.7	5.6	5.5	5.4	5.3	5.2
M/15 $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ cc.....	87.00	90.00	91.50	93.25	94.75	95.67	96.50	97.34	97.75
M/15 PO_4HNa_2 cc.....	13.00	10.00	8.50	6.75	5.25	4.33	3.50	2.66	2.25

De pH 5.2 a pH 4.4 se emplea una mezcla de ftalato de sodio + NaOH.

pH	5.2	5.0	4.8	4.6	4.4
M/5 ftalato cc.....	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
M/5 NaOH cc.....	29.95	23.85	17.70	12.15	7.50

Cada una de las mezclas de ftalato + NaOH es diluída con H_2O hasta 200 cc.

Una solución M/5 de ftalato contiene 40.828 grs. de sal pura en un litro. La solución M/5 de ftalato debe ser preparada libre CO_2 .

Los vidrios a emplear deben ser libre de álcalis (Jena Pyrex, etc.). En cada baloncito es bueno agregar 1 a 2 cristales de timol.

En cada tubo se le agrega 2 cc. de la solución tipo (Standard). A la serie entera se le agrega una cantidad igual de colorante por tubo.

Indicadores a emplear y su preparación. — Dos indicadores son empleados desde 7.0 a 4.4. El azul de bromo-timol es usado entre pH 7 y 6.0 y el rojo de metilo desde 6.0 a 4.4. Se emplea una cantidad suficiente de indicador hasta que nos dé un color bien marcado.

La solución de azul de bromo-timol (dibromo-timol-sulfon-ftaleína) se prepara agregando 0.1 gr. de este colorante a 3.2 cc. de N/20 NaOH; se calienta, se agita hasta que se solubilice totalmente y se le agrega agua destilada a completar 15 cc. Esta es la solución de reserva (Stock). La solución de ensayo (test) se prepara por dilución de la reserva con 30 volúmenes de agua.

El rojo de metilo (ortocarboxilbencene azodimetilanilina) se prepara por disolución de 0.1 gr. de este polvo en 300 cc. de alcohol y diluyendo a 500 cc. con agua destilada.

Preparación de las membranas de colodio y técnica a seguir. — El colodio que se emplea es necesario prepararlo de la siguiente manera: a una pastilla de 40 grs. de Celoidina Schering se le agregan 650 cc. de éter anhidro y una vez bien disuelto se lleva a 750 cc. con el mismo éter y después se completa a 1.000 cc. con alcohol absoluto.

La celoidina a emplear debe ser previamente dividida en trozos pequeños.

Para preparar los sacs de colodio se emplean tubos de ensayo de 9 por 100 mm. Se llena este tubo completamente de colodio, se deja escurrir lentamente el mismo, haciéndolo girar continuamente, y después de 2 minutos se repite esta operación 3 ó 4 veces. Una vez que se ha evaporado el éter-alcohol hasta que la capa no se adhiera al dedo, que se le aplica

suavemente, se coloca en una cuba con agua y después de 10 minutos se puede perfectamente separar del tubo la membrana de colodio que deberá conservarse en agua a la cual se le ha agregado 1 ó 2 cristallitos de timol.

Técnica para la determinación de la pH. — El método para determinar la concentración del ion-hidrógeno en la leche, consiste en colocar 1 cc. de ésta en el saco de colodio, el que se sumerge en un tubo de ensayo del mismo diámetro de los que se usan para los tipos, conteniendo 2 cc. de una solución de cloruro de sodio al 0.8 por ciento; como se comprende, esta solución debe tener una reacción neutra.

Se requieren 5 minutos para que la diálisis tenga lugar. Se retira el saco, se agrega al tubo la misma cantidad de indicador usada en los tipos y se agita. La medida se hace por comparación de este tubo con los tubos tipos, hasta encontrar el color que más se le aproxime o iguale. Se hace con ayuda de un comparador simple, teniendo como fondo un vidrio blanco y buena luz.

SEGUNDO MÉTODO (VAN SLYKE).

Este autor emplea el bromo-cresol-púrpura y lo hace directamente sobre la leche, sin dialisar y sostiene que el mejor indicador colorimétrico para la determinación de la concentración de ion-hidrógeno.

Nosotros hemos encontrado, que el rojo de fenol y el rojo de metilo aplicado directamente a la leche, dan muy buenos resultados; el rojo de metilo da con las leches normales una coloración amarillo-rosado. Las ácidas dan una coloración rosa, y las alcalinas una coloración amarilla.

Para la aplicación del bromo-cresol-púrpura (dibromo-orto-cresol sulfonftaleína) se agrega una gota de una solución saturada de este colorante por cada 3 cc. de leche.

Cuando las leches son normales, el color es muy uniforme, siendo azul-grisáceo. El color se vuelve más claro por los ácidos, sales ácidas, soluciones de formaldehida y también por el calentamiento sobre el punto usual de pasteurización. El color toma un tinte azul oscuro en caso de enfermedad en las ubres.

leches aguadas, desnatadas y leches que contengan álcalis o sales alcalinas. La presencia de un exceso de grasa (en caso de leches ricas, 5 por ciento), dan un color apreciablemente más claro que en los casos normales que tienen 3 a 4 por ciento. En los casos de las leches producidas por vacas alimentadas por pasto fresco, la leche toma un color decididamente amarillo que modifica el color del bromo-cresol-púrpura. En los casos de leches desnatadas, el color es más oscuro que en las normales; la diferencia de color es debida a que los glóbulos de grasa no dan la misma reacción coloreada con el bromo-cresol-púrpura. Las grasas disuelven en parte el colorante, el cual, por lo tanto, parece amarillo. El efecto de las grasas sobre el colorante se puede notar; pues una vez en reposo y que la grasa ha subido a la superficie, se notan dos colores completamente distintos.

Preparación del indicador. — El bromo-cresol-púrpura se disuelve en agua caliente, se deja enfriar y se filtra; obteniéndose así una solución saturada cuya concentración es alrededor de 0.09 por ciento.

Ejecución de la operación. — La dividiremos en tres partes:

- 1.º Medida del indicador;
- 2.º Medida de la leche;
- 3.º Observación del color e interpretación de los resultados.

1.º Medida del indicador; Se coloca el indicador en un cuentagotas, de tal manera que cada gota contenga 0.05 cc y se regula de modo que caiga una gota cada 2 segundos. No debe el colorante rozar las paredes del tubo.

2.º Medida de la muestra de la leche: En las experiencias se empleaba una gota de colorante por cada 3 cc. de leche, pero hemos podido comprobar que se observan mejor los cambios agregando una gota por cada 5 cc.

3.º Observación del cambio de color e interpretación de los resultados: La habilidad de distinguir los tintes del color, es el punto más difícil de la operación y la parte más delicada. Cualquiera que posea una sensibilidad visual hacia los colo-

res tenues, puede hacer esta experiencia observando las mínimas modificaciones que el bromo-cresol-púrpura opera en las leches. La principal dificultad radica en la falta de un color fijo establecido, que permita hacer comparaciones.

Para el examen de las leches del comercio, se procederá a hacer los tipos con las leches normales de las diferentes procedencias, comparándolas respectivamente con ellas.

En general, estos métodos sirven para separar las leches que dan con el bromo-cresol-púrpura colores más claros o más oscuros que los normales, haciéndose en éstas luego el análisis.

La leche debe reunir todos los requisitos que químicamente podemos efectuar en el laboratorio. Respecto a la reacción de la leche que se emplea en la preparación de los tipos, debe ser de 18 cc. de 0.1 N de NaOH por 100 cc. de leche. Como dijimos, la titulación debe hacerse usando fenoltaleína.

Preparación de los tipos. — En 8 tubos de ensayo mezclamos 10 cc. de leche y 0.1 N de NaOH de la siguiente manera:

Tubos de ensayo n°	1	2	3	4	5	6	7	8
N° de gotas de 0.1 N de NaOH.	0	2	4	6	8	10	12	14

El álcali es adicionado con todas las precauciones que hemos indicado anteriormente con respecto al bromo-cresol-púrpura. Se toma de cada tubo 3 cc. y se le agrega una gota de bromo-cresol-púrpura, colocándoles en pequeños tubos de ensayo; éstos dan una serie de colores que pueden usarse como tipos para el reconocimiento de la leche. La reacción colorimétrica en pH es aproximadamente la siguiente:

Tubos de ensayo n°	1	2	3	4	5	6	7	8
cc. de 0.1 N NaOH usado.....	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
	6.5	6.6	6.67	0.75	6.82	6.90	6.98	7.05
Valor de la pH.....	a	a	a	a	a	a	a	a
	6.6	6.67	6.75	6.82	6.90	6.98	7.05	7.13
Símbolo de la reacc. colorimét.	n	n-1	n-2	n-3	n-4	n-5	n-6	n-7

Indicamos con N el estado normal en la leche, y seguido del signo menos el decrecimiento de la acidez, correspondiendo a un aumento de los valores de pH. Como se comprende, el pH primitiva de la leche que se usa como tipo, debe ser normal, para que el valor expresado en pH sea exacto. Por ejemplo: En el caso de ser la leche de reacción inicial 6.5 ó de 6.6, va a existir una diferencia de 0.1 pH en la aplicación de los tipos. En la interpretación del color, procedemos como es corriente en toda investigación colorimétrica. Suponiendo que no tuviéramos los tipos, podemos separar las leches que den un color más claro o más oscuro que las normales, y determinar primero el punto crioscópico, porcentaje de grasas y proteínas, cantidad total de residuo sólido, la presencia de sales alcalinas, especialmente bicarbonato y bórax, el número de leucócitos y el anhídrido carbónico por el método de Van Slyke, etc., etc.

En caso de presentar la leche con el bromo-eresol-púrpura un color más claro, esto nos indica una acidez sospechosa, que puede ser debida a una acción microbiana, a la presencia de formaldehído, o a la adición de sales ácidas, o bien, como hemos dicho, a un exceso de grasa en la leche. En caso de que se presente una leche de este tipo, algunas de las siguientes operaciones basta: Recuento de bacterias, investigación de formaldehído o el dosaje de grasa.

Instituto Bacteriológico, Secc. Físico Química.

BIBLIOGRAFÍA.

- The Journal of Biological Chemistry*, Diciembre 1919, vol. 40, 1.º 2.
TILLMANS J. y W. OBERMAIER, *Zeitschr f. Unters d. Nahrungs u. Genussmittel*, tomo 40, pág. 23-34, 1920.
Chemiker Zeitung-Chemisch-Technisch-Ubersicht, pág. 186, n.º 89-91, 1921.
Journal of Dairy Science, Enero 1951, vol. 4, n.º 1.